



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

**Desenvolvimento de tratamento por tecnologia limpa para a superfície da liga
AA2024 com clad AA1230**

RAFAEL EMIL KLUMPP

**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
2020**

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

**Desenvolvimento de tratamento por tecnologia limpa para a superfície da liga
AA2024 com clad AA1230**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

RAFAEL EMIL KLUMPP

**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
2020**

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

Como citar:

KLUMPP, R. E. ***Desenvolvimento de tratamento por tecnologia limpa para a superfície da liga AA2024 com clad AA1230***. 2020. 156 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Klumpp, Rafael Emil

Desenvolvimento de tratamento por tecnologia limpa para a
superfície da liga AA2024 com clad AA1230 / Rafael Emil
Klumpp; orientadora Isolda Costa. -- São Paulo, 2020.
156 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Corrosão. 2. Pré-tratamento. 3. Ligas de alumínio. 4.
Tratamentos de conversão. 5. Cério. I. Costa, Isolda, orient.
II. Título.

DEDICATÓRIA

À minha esposa Carolina Ferreira Barros Klumpp (Animae dimidium meae). Com você cada dia é uma alegria. Obrigada pelo seu incentivo e paciência comigo naqueles dias tão atarefados que precederam a entrega deste trabalho.

À minha pequena princesa Sophia Klumpp, que além de fazer lindos e coloridos “mapas e gráficos para me ajudar” emprestou a atenção do papai a este trabalho.

Aos meus pais, meus sogros, irmãos e cunhados pelo apoio contínuo, paciência e amor incondicional. Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

O desafio, tão grande quanto escrever esta tese, foi o de em apenas neste pequeno texto, agradecer a todas as pessoas envolvidas nesta minha jornada. Em primeiro, agradeço a Deus, que com sua imensa bondade tem me suportado dia a dia e mostrou seu amor e carinho durante todo este percurso.

À minha Orientadora, Professora Doutora Isolda Costa, que me guiou heroicamente, se mostrou um exemplo de vida e sobretudo, uma grande e querida amiga. Obrigado por sua dedicação, que a fez, por inúmeras vezes, deixar de lado os seus momentos de descanso para me orientar. Obrigado por ter acreditado e depositado a sua confiança, mesmo em momentos em que tudo indicava o contrário. Sem o seu apoio, orientação, compreensão e amizade, eu não teria chegado até este momento. Muito obrigado!

Ao meu amigo Me. Fernando Moraes dos Reis, que me abriu as portas do mundo acadêmico, me incentivou, indicou, acreditou e incentivou a minha entrada no programa.

Aos meus empregadores da Chemische Werke Kluthe GmbH, na pessoa do Sr. Marthin Kluthe, e da Kluthe Química do Brasil LTDA, na pessoa do Sr. Fábio Martinez Gudeliauskas, meus chefes, que entenderam o propósito deste trabalho, e muito me ajudaram, ao me liberarem para os compromissos no decorrer deste trabalho e ao compreender minhas oscilações de humor e ausências. Aos meus colegas de trabalho que entenderam o colega sonolento devido às noites mal dormidas.

Ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes da UFABC, pelo apoio e ensinamentos quanto à técnica de XPS. À Dra. Rejane M. Pereira, pelos ensinamentos e apoio com os mapas de SECM. À Prof. Dra. Marina Magnani da Unifesp pelo apoio e ensinamentos quanto a técnica de AFM. Ao Glauson do IPEN/CNEN, que sempre, muito bem-humorado, me ajudou com a técnica MEV/FEG, além de conseguir ótimas imagens. Aos meus amigos Me. Maicon de Alencar e Me.

Bárbara Viveiros, ambos do LABERP, que me apoiaram com a técnica de SVET e tensão superficial.

Aos Doutores e Professores Doutores, Kellie Provazi, Fernanda Queiroz, Célia Tomachuck, Hercílio Gomes de Melo, Vera Rosa Capellosi, Renato Altobelli Antunes e Rejane Maria Pereira pelas participações nas bancas e exames, que muito contribuíram com esse trabalho apontando erros, sugerindo modificações e indicando os caminhos a serem traçados. Ao Dr. Uyime Donatus, que em sua permanência no grupo de pesquisa, muito me ensinou sobre a ciência, como organizar resultados e como enxergar de modo diferente os resultados obtidos.

Aos meus bons amigos e parceiros de artigos e trabalhos, Dra. Caruline Machado, Dra. Mariana Milagre e Me. João Victor Souza de Araujo, pelo constante apoio, discussões agradáveis, momentos alegres no café e muitos projetos futuros.

Aos amigos do laboratório, que compartilharam o café, as discussões, as prévias e muito contribuíram durante todo o período. Aos amigos Professor Dr. Jesualdo Luiz Rossi (o melhor organizador de eventos da USP) e Profa. Dra. Luzinete Barbosa, amigos com os quais pude, orgulhosamente, compartilhar a cozinha e que muito me ensinaram, apoiaram e mostraram o lado divertido da pós-graduação.

E, por fim, um agradecimento especial à minha família, que incondicionalmente acreditou e apoiou o meu sonho e sempre compartilhou das minhas alegrias e frustrações. Muito obrigado!!!

Aí Samuel pegou uma pedra, pôs entre Mispa e Sem, e disse: - Até aqui o Senhor nosso Deus ajudou. Por isso deu a ela o nome Ebenézer.

1 Samuel 7:12 NTLH

RESUMO

KLUMPP, Rafael Emil. Desenvolvimento de tratamento por tecnologia limpa para a superfície da liga AA2024-T3 com Clad AA1230. 2020. 159 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Há grande interesse na busca por tratamentos de superfície por tecnologia limpa para substituição dos tratamentos que geram rejeitos altamente tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, como é o caso dos tratamentos em meios contendo íons de cromo hexavalente para proteção contra a corrosão de ligas de alumínio. Neste trabalho, foram testados vários tratamentos para a superfície da liga AA2024-T3 Clad visando a resistência à corrosão para substituição dos tratamentos que utilizam cromo hexavalente, alguns realizados em várias etapas, e outros em etapa única. As superfícies da liga AA2024-T3 Clad, após tratamentos selecionados com base em resultados do ensaio de névoa salina (ASTM B117), foram caracterizadas química, morfológica e eletroquimicamente. O efeito dos tratamentos testados na resistência à corrosão da liga AA2024-T3 Clad foi estudado. A composição química da superfície após tratamentos foi investigada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS); a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM), e a resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas globais, especificamente espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização anódica, e técnicas eletroquímicas locais, tais como, a técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET). A resistência à corrosão foi também avaliada pelo ensaio acelerado de névoa salina (ASTM B117). As superfícies após tratamentos foram caracterizadas quanto a tensão superficial e adesão à uma camada de verniz. Dos resultados obtidos foi proposto um tratamento de etapa única baseado em um híbrido Sol-Gel modificado com nitrato de cério, processo que não gera resíduos tóxicos. Os resultados deste tratamento foram comparados com os da mesma liga com revestimento de conversão obtido em solução contendo íons de cromo hexavalente. A resistência à corrosão da superfície com o tratamento selecionado entre os testados foi similar ao do tratamento de conversão em solução com cromo hexavalente. Além disso, a superfície com o tratamento proposto apresentou ótima adesão à camada de verniz. Os resultados indicaram que o tratamento proposto é uma alternativa viável para substituição de tratamentos que geram resíduos tóxicos e cancerígenos, com a vantagem em relação aos tratamentos que vêm sendo propostos na literatura de ser obtido em um processo de etapa única.

Palavras-chave: Tratamentos de superfície, Corrosão, Ligas de alumínio, Tratamentos ambientalmente amigáveis, Tratamentos de conversão, Cério, Inibidores de corrosão.

ABSTRACT

KLUMPP, Rafael Emil. Development of clean technology treatments for AA2024-T3 alloy surface with AA1230 clad. 2020. 159 p. Ph.D. Thesis (Doctorate in Nuclear Technology) – Institute of Energy and Nuclear Research – IPEN/CNEN-SP. Sao Paulo.

There is a great interest in the search for clean technology surface treatments to replace the treatments that generate highly toxic, mutagenic and carcinogenic residues, such as treatments in solutions with hexavalent chromium ions to protect aluminium alloys against corrosion. In this work, several surface treatments of AA2024-T3 Clad alloy were tested for corrosion resistance to replace hexavalent chromium treatments, some performed in several states and others in single stage. AA2024-T3 Clad surfaces, after treatments selected based on salt spray test results (ASTM B117), were chemically, morphologically and electrochemically characterized. The effect of the tested treatments on corrosion resistance was studied. The chemical composition of the surface after treatments was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); the morphology by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), and corrosion resistance by global electrochemical techniques, specifically, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarization curves, and local electrochemical techniques, such as, scanning vibrating electrode technique (SVET). Corrosion resistance was also assessed by the accelerated salt spray test (ASTM B117). The surfaces after treatments were characterized for surface tension and adhesion to a varnish layer. From the obtained results it was proposed a single step treatment based on a Cerium nitrate modified Sol-Gel hybrid, a process that does not generate toxic residues. The results of this treatment were compared with those of the same alloy with conversion coating obtained in solution containing hexavalent chromium ions. The corrosion resistance of the surface with the selected treatment was similar to that with conversion treatment in hexavalent chromium solution. In addition, the surface with the proposed treatment presented excellent adhesion to a varnish layer. The results indicated that the developed treatment is a viable alternative to substitute treatments that generate toxic and carcinogenic residues, with the advantage over the treatments that have been proposed in the literature to be obtained in a single step process.

Keywords: Surface treatments, Corrosion, Aluminium alloys, Environmentally friendly treatments, Conversion treatment, Cerium, Corrosion inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de “Cladeamento”.....	24
Figura 2 - Estrutura de um sistema típico de pintura para ligas de alumínio...26	
Figura 3 - Esquema de conversão de camadas de Ce sobre alumínio, proposto por Hinton.....	29
Figura 4 - Mecanismo de deposição da camada de cério constituída principalmente de óxidos/peróxidos.....	30
Figura 5 - Mecanismo de auto cura proposto em presença da camada interfacial de Ce-Al-O.....	31
Figura 6 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da camada de conversão base cério aplicada sobre a liga AA2024-T333	
Figura 7 - Defeitos internos na camada de conversão base cério.....	34
Figura 8 - Mecanismo de silanização mostrando etapas que ocorrem em solução e em contato com o substrato.....	37
Figura 9 - Mecanismo de incorporação de inibidores na rede Sol-Gel. In = inibidor de corrosão.....	38
Figura 10 - Esquema da liga AA2024 com revestimento Clad.....	45
Figura 11 - Ilustração do Método de Wilhelmy.....	50
Figura 12 - Esquema do corte em grade em seis linhas paralelas conforme norma ISO 2409:2013.....	51
Figura 13 - Esquema de aplicação da fita adesiva em teste de adesão conforme norma ISO 2409:2013.....	52
Figura 14 - Esquema de aplicação do tratamento superficial da indústria aeroespacial brasileira.....	53
Figura 15 - Fluxograma dos ensaios exploratórios.....	60
Figura 16 - Esquema do tratamento superficial proposto por este estudo.....	62
Figura 17 - Aspecto visual da superfície das amostras 4, 5, 9 e 11 após tratamentos.....	64
Figura 18 - Aspecto visual da superfície das amostras 3, 6, 10 e 12 após 336 h de ensaio de névoa salina (ASTM B117).....	65
Figura 19 - Aspecto visual das amostras 1, 2, 7 e 8 após aplicação dos tratamentos.....	66

Figura 20 - Imagem obtida por micrografia eletrônica de varredura AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	67
Figura 21 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad indicando as partículas analisadas por EDS. Aceleração de 15 kV.....	69
Figura 22 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura - elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco)..	70
Figura 23 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) em aceleração de 2 kV.	70
Figura 24 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad após tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de Cério (CeHT).....	71
Figura 25 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad após tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de Cério (CeHT), em alta magnificação, mostrando formação de partículas nanométricas de morfologia esférica.....	71
Figura 26 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério (CeHT). Aceleração de 2 kV.....	73
Figura 27 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel.....	73
Figura 28 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel em alta magnificação.....	74
Figura 29 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 com tratamento Sol-Gel. Aceleração de 2 kV.....	74
Figura 30 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad (a) sem e (b) com revestimento Sol-Gel/Ce. Aceleração de 15 kV.....	75

Figura 31 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.....	76
Figura 32 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad tratada com revestimento Sol-Gel/Ce.....	77
Figura 33 - Imagens de AFM da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	78
Figura 34 - AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério (CeHT).....	79
Figura 35 - Imagens de AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel.	80
Figura 36 - Imagens por AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	81
Figura 37 – Evolução da superfície com o tempo de exposição ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117).....	83
Figura 38 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova após 336 h de exposição a ensaio de névoa salina, onde; (a) Branco, (b) CeHT, (c) Sol-Gel, (d) Sol-Gel/Ce e (e) CrVI.....	84
Figura 39 - Aspecto dos corpos-de-prova com revestimento de verniz cujas superfícies foram recobertas nas condições sem e com tratamentos, sendo em seguida expostas a 336 h de ensaio de névoa salina; (a) sem tratamento e com tratamentos (b) CeHT, (c) Sol-Gel, (d) Sol-Gel/Ce, (e) CrVI.....	85
Figura 40 – Morfologia da região do risco de amostras com verniz e risco, onde: (a) amostra antes do ensaio de névoa salina, (b) amostra sem tratamento, (c) com tratamento CeHT, (d) com tratamento Sol-Gel, (e) com tratamento CrVI, e (f) com tratamento Sol-Gel/Ce, todas após 336 h de ensaio de névoa salina.....	87
Figura 41 – Micrografia (MEV) da região do corte da amostra da liga AA 2024 T3 Clad tratada com Sol-Gel/Ce, após exposição ao ensaio de névoa salina por 336 h.....	88
Figura 42 - Morfologia da região do risco no verniz, antes e após ensaio de névoa salina, onde: (a) antes da exposição ao ensaio, (b) amostra	

sem tratamento após ensaio, (c) com tratamento Sol-Gel/Ce após ensaio e (d) com tratamento CrVI após ensaio.....	89
Figura 43 – Representação esquemática do filme Sol-Gel baseado em precursores bis-silano.....	92
.Figura 44 - Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento durante imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.....	94
Figura 45 - Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento CeHT durante imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.....	95
Figura 46 – Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel, após 24, 48 e 168 h de imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.....	97
Figura 47 - Resultados comparativos de EIE para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) e com os tratamentos CeHT e Sol-Gel após 168 h de imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.....	98
Figura 48 – Resultados de EIE para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce, após 24, 48 e 168 h em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaCl. (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.	99
Figura 49– Resultados de EIE para várias condições da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 48 h em 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. Diagramas de (a) de Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode.....	101
Figura 50– Resultados de EIE para várias condições da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 48 h em 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. Diagramas de (a) de Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode.....	102
Figura 51 – Resultados de EIE para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl. Diagramas de (a) Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode.....	103

Figura 52 – Circuito elétrico equivalente proposto para representar a superfície da liga de alumínio estudada com tratamento Sol-Gel/Ce.....	105
Figura 53 - Resultados experimentais e do ajuste ao CEE proposto para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce em função do tempo de exposição à solução 0,1 mol L ⁻¹ NaCl; (a) 48 h, (b) 168 h, (c) 336 h e (d) 672 h.....	106
Figura 54 - Evolução dos valores de resistência (R) relativos às constantes de tempo do modelo proposto, em função do tempo em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaCl.....	107
Figura 55 – Curvas de polarização anódica para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) e com vários tratamentos da superfície após 24 h em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl.....	108
Figura 56 – Aspecto visual da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 24 h em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl e ensaio de polarização anódica das superfícies: (a) sem tratamento, e com tratamentos (b) CeHT, (c) Sol-Gel e (d) Sol-Gel/Ce.....	110
Figura 57 - Mapas de SVET para a liga AA2024-T3 Clad nas condições (a) sem tratamento, e com tratamentos (b) Sol-Gel, (c) CeHT, (d) CrVI (e) Sol-Gel/Ce. Medidas obtidas após 24 h de exposição em solução 0,005 mol L ⁻¹ NaCl.....	111
Figura 58 - Mapas de SVET e superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel após vários tempos em solução 0,005 mol L ⁻¹ NaCl.....	112
Figura 59 - Mapas de SVET e superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce após vários tempos de exposição à solução 0,005 mol L ⁻¹	113
Figura 60 - Espectro de ampla varredura da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	114
Figura 61 - Espectro de alta resolução do Al2p da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	116
Figura 62 - Espectro de alta resolução do O 1s da da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	117
Figura 63 - Espectro de ampla varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.....	118

Figura 64 - Espectro de alta resolução do Ce 3d na liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.....	119
Figura 65 - Espectro de alta resolução do Al 2p para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	120
Figura 66 - Espectro de alta resolução do O 1s para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	121
Figura 67 - Espectro de ampla varredura da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Ge/Ce e risco para exposição do substrato ao meio corrosivo (Sol-Gel/Ce – Risco).....	123
Figura 68 - Espectro de alta resolução Ce 3d5 da amostra Sol-Gel/Ce – Risco.....	124
Figura 69 - Espectro de alta resolução Al 2p da amostra Sol-Gel/Ce – Risco.	124
Figura 70 - Espectro de alta resolução do O 1s da amostra Sol-Gel/Ce - Risco.	125
Figura 71 - Aspecto da superfície com tratamento Sol-Gel/Ce e camada de verniz (primer) após ensaio de adesão à camada de tinta.	126
Figura 72 - Mecanismo de precipitação do hidróxido de cério e alumínio sobre os precipitados intermetálicos; onde (a) Característica da superfície, (b) reações eletroquímicas e alcalinização do meio próximo as heterogeneidades (c) precipitação óxidos/hidróxidos de cério e alumínio.....	129
Figura 73 - Mecanismo de formação da camada modificada nas regiões livres de precipitados. onde (a) Característica da superfície, (b) Formação do filme por processo de boemitização e (c) precipitação dos complexos formados pela reação do tetrahidróxido de alumínio e complexos de carga positiva decorrentes do nitrato de cério em solução.....	131
Figura 74 - Mecanismo de silanização do sol-gel e interação dos grupos formados com a superfície. Onde (a) precursores e mecanismo de hidrólise e condensação, (b) hidroxilas disponíveis para quimisorção e (c) reticulação do filme.....	133

Figura 75 - Encapsulamento dos compostos de Ce e Al nas porosidades da rede sol-gel.....	135
Figura 76 - Ligações hidrofóbicas e hidrofílicas no filme de siloxano.	137
Figura 77 - Esquema de alta adesão entre filme de siloxano e primer (camada de verniz).....	138
Figura 78 - Mecanismo de proteção ativa proposto neste estudo para a liga AA2024-T3 Clad.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em massa) da liga usada como Clad (AA1230) neste trabalho.....	45
Tabela 2 - Parâmetros do pré-tratamento das amostras utilizadas neste estudo.....	53
Tabela 3 - Parâmetros do desengraxe orgânico.....	54
Tabela 4 - Parâmetros dos tratamentos hidrotérmicos (CeHT) realizados em solução aquosa com nitrato de cério para seleção das condições ideais de tratamento.....	55
Tabela 5 - Parâmetros dos tratamentos hidrotérmicos com nitrato de cério e H ₂ O ₂ (CeCC).....	56
Tabela 6 - Parâmetros do tratamento de selagem com água.....	57
Tabela 7 - Parâmetros do tratamento de selagem com fosfato.....	57
Tabela 8 - Silanos utilizados nos ensaios exploratórios.....	58
Tabela 9 - Parâmetros dos tratamentos de selagem do revestimento.....	59
Tabela 10 - Combinação de tratamentos que obtiveram resultado “aprovado” após 336 h de ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina (ASTM B117).....	61
Tabela 11 - Variáveis adotadas para otimização e escolha do tratamento deste estudo.....	63
Tabela 12 - Variáveis aplicadas à composição para otimização do tratamento proposto.....	63
Tabela 13 - Variáveis usadas para otimização do tratamento que será proposto neste estudo.....	67
Tabela 14 - Análise química semiquantitativa (% massa) por EDS das partículas intermetálicas da liga AA2024-T3 Clad (indicadas na Figura 22).....	69
Tabela 15 – EDS (% em massa) dos elementos nas partículas na superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	77

Tabela 16 - Valores de tensão superficial e ângulo de contato para as superfícies, sem tratamento e com os tratamentos testados.....	90
Tabela 17 – Picos do espectro de ampla varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	114
Tabela 18 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al2p para a superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	116
Tabela 19 – Picos obtidos no espectro de alta resolução do Al 2p da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.....	116
Tabela 20 – Picos obtidos do espectro de ampla varredura da liga AA2024-Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	118
Tabela 21 – Picos do espectro de alta resolução do Ce 3d da liga AA2024-Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	119
Tabela 22 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al 2p para a liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.....	120
Tabela 23 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do O 1s para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.....	121
Tabela 24 – Picos do espectro de ampla varredura da amostra Sol-Gel/Ce–Risco.....	123
Tabela 25 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al 2p para a amostra Sol-Gel/Ce–Risco.....	124
Tabela 26 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do O 1s da amostra Sol-Gel/Ce - Risco.....	125

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA.....	18
2	OBJETIVO GERAL.....	20
2.1.	Objetivos específicos.....	20
3	REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1	Ligas de alumínio	21
3.2.	Revestimentos de conversão	25
3.2.1	Restimentos baseados em cromo hexavalente.....	25
3.2.2	Revestimentos de conversão a base de terras raras.....	28
3.3.	Revestimentos baseados em silanos.....	36
3.3.1	Revestimentos modificados.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Materiais.....	45
4.2	Métodos.....	46
4.2.1	Caracterização eletroquímica.....	46
4.2.1.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	46
4.2.1.2	Ensaio de polarização anódica.....	46
4.2.1.3	Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).....	47
4.2.2	Caracterização morfológica e microestrutural.....	47
4.2.2.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	47
4.2.2.2	Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM).....	48
4.2.3	Caracterização química por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	48
4.2.4	Medidas de tensão superficial e de ângulo de contato.....	49

4.2.5	Ensaio de corrosão acelerada ou ensaio de névoa salina ASTM B117-18.....	50
4.2.6	Ensaio de aderência entre superfície da liga com tratamento selecionado e primer aeronáutico.....	51
4.3	Seleção do tratamento	52
4.3.1	Ensaio exploratório	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Seleção e otimização dos tratamentos propostos	61
5.2	Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
5.3	Caracterização por microscopia de força atômica (AFM).....	77
5.4	Ensaio de Névoa Salina Neutro (ASTM B-117).....	82
5.5	Caracterização da tensão superficial e ângulo de contato das superfícies	90
5.6	Caracterização da superfície por técnicas eletroquímicas.....	93
5.6.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	93
5.6.2	Curvas de polarização anódica	108
5.6.3	Técnicas eletroquímicas localizadas	Erro! Indicador não definido. 1
5.7	Análise da superfície por XPS (<i>X-ray photo electron spectroscopy</i>).....	114
5.8	Avaliação da adesão entre a superfície com tratamento Sol-Gel/Ce e camada de verniz	126
6	MECANISMOS.....	127
6.1	Mecanismo de formação da camada	127
6.2	Mecanismo de proteção.....	135
6.2.1	Proteção Passiva.....	136
6.2.2	Proteção ativa.....	139
7	CONCLUSÕES	142

8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
	ANEXOS.....	156

1 JUSTIFICATIVA

As ligas de alumínio possuem extensa gama de aplicações, desde embalagens de bebidas e alimentos, produção de janelas e esquadrias, e aplicações avançadas, como fabricação de aviões, satélites e reatores nucleares. A importância das ligas de alumínio é tão considerável que se admite que o desenvolvimento tecnológico alcançado nos dias de hoje teria sido impossível sem a utilização das mesmas.

Na indústria aeronáutica, por quase 80 anos as ligas de alumínio têm sido a principal matéria prima para a construção de aeronaves comerciais e militares. Isso ocorre devido à propriedade de baixa densidade aliada à alta resistência mecânica de algumas destas ligas (DURSUN; SOUTIS, 2014). Isso tem sido fator determinante, pois a redução de peso da aeronave tem impacto direto no consumo de combustível, custo de manutenção, custos operacionais, frequência de controles periódicos e aumento na vida útil, mesmo com aumento da carga útil por viagem. Todavia, especialmente no caso das ligas de interesse aeroespacial, para obtenção das propriedades de resistência mecânica se faz necessária a adição de elementos de liga ao alumínio, causando o seu endurecimento. Embora a adição de elementos de liga resulte na formação de precipitados responsáveis pelo endurecimento do alumínio, as heterogeneidades resultam na formação de precipitados que originam micropilhas, as quais diminuem a resistência à corrosão, principalmente a corrosão localizada das ligas de alumínio. (BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1994; DONATUS et al., 2018; LUO et al., 2016; MA et al., 2015; QUEIROZ, 2008)

A corrosão produz danos, tais como redução da resistência mecânica, perda de brilho e formação de manchas. Muitos destes danos podem comprometer estruturas e, possivelmente, causar perdas humanas por acidentes resultantes de falhas. É, portanto, de extrema importância a utilização de métodos de proteção contra a corrosão.

Um dos métodos empregados para se aumentar a resistência à corrosão das ligas de alumínio é a funcionalização de suas superfícies por tratamentos que

proporcionem proteção à corrosão. O revestimento com camadas de conversão está entre os tratamentos que têm como objetivo aumentar a resistência à corrosão da superfície destas ligas, geralmente por efeito barreira. Neste caso, a aderência entre a superfície da liga e revestimentos orgânicos (tintas, esmaltes e lacas) deve ser promovida.

Especialmente na indústria aeronáutica, revestimentos de superfície que produzem camadas de conversão a partir de soluções que contêm cromo hexavalente foram muito usados no passado e são altamente efetivos para a proteção de ligas de alumínio. Todavia, o cromo hexavalente é extremamente nocivo à saúde e ao meio ambiente, sendo tóxico e mutagênico. Um dos grandes problemas associados a tais tratamentos é o da disposição dos rejeitos tóxicos e cancerígenos gerados.

Preocupações com o ambiente e a saúde em geral têm restringido cada vez mais o uso de tratamentos que gerem resíduos tóxicos para o meio ambiente. A busca por tratamentos alternativos que promovam resistência à corrosão similar aos obtidos por camadas de conversão com cromo hexavalente tem sido motivo de grande número de pesquisas nas últimas décadas, visto que não existe ainda um substituto comercial que possua a mesma eficiência de proteção contra a corrosão e a propriedade de auto cura associada aos revestimentos de conversão que formem cromatos de banhos com cromo hexavalente. Neste sentido, as pesquisas continuam em todo o mundo e o tema de estudo deste trabalho se justifica por esta procura.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é desenvolver e propor um tratamento de superfície para a liga AA2024-T3 Clad, por tecnologia limpa e que seja de fácil descarte, sem restrições ambientais e ocupacionais e com possibilidade de substituir os tratamentos baseados em cromo hexavalente, o qual é tóxico, mutagênico e carcinogênico.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Desenvolver tratamento em etapa única que resulte em superfície com resistência à corrosão similar ao das superfícies após tratamentos com cromo hexavalente;
2. Caracterizar química, morfológica e eletroquimicamente a superfície resultante dos tratamentos com potencial de substituição aos que utilizam cromo hexavalente;
3. Propor mecanismo para a formação do revestimento e de proteção contra a corrosão pelo revestimento.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ligas de alumínio

O alumínio ocorre na natureza em sua forma mineral conhecida como bauxita, minério este que possui reservas mundiais estimadas de 34 bilhões de toneladas, sendo o mais abundante elemento metálico da Terra. O Brasil possui reservas que somam 3,5 bilhões de toneladas (10% das reservas mundiais) e sua produção anual, segundo o anuário mineral brasileiro de 2018, é de 49,714 milhões de toneladas/ano.

O alumínio puro apresenta propriedades de baixa densidade, boa ductilidade, boa condutividade térmica e elétrica e à corrosão. No entanto, possui baixa resistência mecânica, o que o torna inadequado para certas aplicações. Além disso, a camada de óxidos formada instantaneamente em sua superfície (Al_2O_3) tem efeito deletério nos processos de soldagem (TALBOT, 2007). Para atender a demanda por aumento na resistência mecânica e soldabilidade do alumínio é que foram desenvolvidas as ligas de alumínio.

As ligas da série 2000 (Al-Cu) são as ligas mais utilizadas pela indústria aeroespacial em aplicações estruturais onde o principal critério do projeto é a resistência a danos (DURSUN; SOUTIS, 2014). Em especial, as partes que constituem a fuselagem estão sujeitas à pressão de cabine (tensão) e cargas de cisalhamento. As longarinas longitudinais são expostas à tensão longitudinal e cargas de compressão devido à flexão, e os “frames” circunferenciais têm de sustentar a fuselagem de forma a redistribuir as cargas. (DURSUN; SOUTIS, 2014)

A liga AA2024-T3 tem sido uma das ligas de alumínio mais utilizadas na construção da fuselagem, asas e carenagens dos motores. Isso se deve à sua moderada tensão de ruptura, à resistência a trincas, à fadiga e a fratura. Estas propriedades resultam da adição do Cu e Mg como elementos de liga na matriz. No entanto, estes elementos proporcionam à liga AA2024-T3 uma microestrutura

especialmente complexa com grande número de partículars intermetálicas, as quais chegam à cerca de 323.000 partículars por cm^2 (QUEIROZ, 2008). Os intermetálicos presentes na microestrutura da liga AA2024-T3 podem ser divididos em três grupos: Al-Cu (fase θ), Al-Cu-Mn-Fe-(Si) e Al-Cu-Mg-(fase S– Al_2CuMg). (BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1994; CAMPESTRINI, P. TERRY, H HOVESTAD, A. DE WIT, 2004; QUEIROZ, 2008)

Os intermetálicos Al-Cu (fase θ) são os mais raros. Os intermetálicos predominantes são os da fase S, que ocupam a fração de 2,7 % da superfície e correspondem a 61,3% das partículars com diâmetro superior a 0,2 microns. (BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1990, 1994; QUEIROZ, 2008)

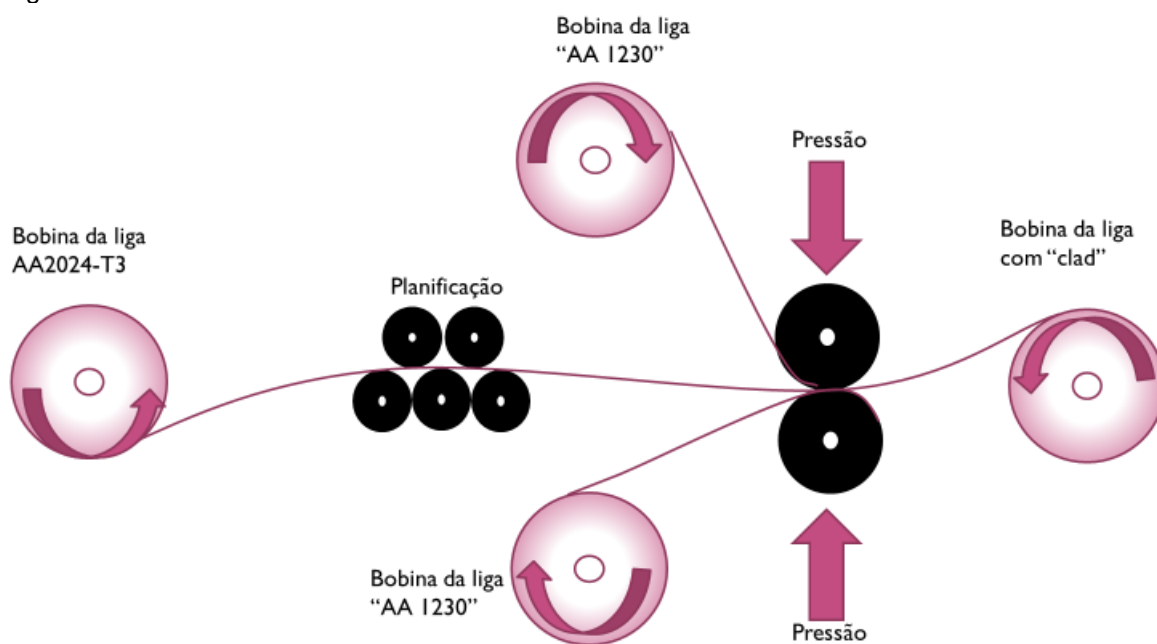
A literatura tem indicado a relação entre a microestrutura da liga AA2024 e o seu comportamento de corrosão. Campestrini *et al* demonstraram, pela técnica de microscopia de força atômica (AFM), que a liga AA2024 é suscetível à corrosão por pites. Isto foi atribuído à presença de precipitados na superfície desta liga, sendo que os do tipo Al-Cu-Mg são anódicos, e os do tipo Al-Cu-Mn-Fe-Si, são catódicos em relação à matriz (CAMPESTRINI; WESTING; ROOIJEN, 2000). Foi observada uma diferença de potencial de até 400 mV entre a matriz e os precipitados, o que pode promover severa corrosão galvânica. Foi também observado que as partículars intermetálicas de Al-Cu-Fe-Mn-(Si) na liga AA2024-T3, sendo catódicas em relação à matriz, causam o ataque da matriz em torno destas, que dissolve preferencialmente, resultando no que se conhece como “*trenching*”. Alguns autores, todavia, observaram que às vezes não ocorre corrosão da matriz adjacente aos precipitados, o que, segundo SHAO *et al.* (2003), deve-se à presença de óxido sobre estas partículars. Tais intermetálicos podem sofrer dissolução heterogênea com enriquecimento em seus constituintes mais nobres (BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1994; QUEIROZ, 2008; SCHMUTZ; FRANKELT, 1998; SHAO *et al.*, 2003).

Buchheit *et al.* investigaram o efeito de intermetálicos Al-Cu-Mg na liga AA2024 (BUCHHEIT *et al.*, 1997; BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1990). Em estudo realizado em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, os autores propuseram que, no início da

exposição ao eletrólito, intermetálicos de Al-Cu-Mg são anódicos em relação à matriz. A corrosão causa o ataque seletivo do Al e do Mg nos intermetálicos, deixando um remanescente poroso e rico em cobre, que é catódico em relação à matriz. Segundo os autores, aglomerados de cobre metálico, provenientes dos remanescentes porosos ricos em cobre, se destacariam do intermetálico, sendo levados para o interior da solução, onde assumiriam o potencial de circuito aberto (PCA) do cobre (BUCHHEIT et al., 1997). Em solução, o cobre é oxidado a íons de cobre, e, por deslocamento galvânico, se depositaria em outras regiões da superfície da liga, formando pares galvânicos e promovendo a corrosão localizada da liga (BUCHHEIT et al., 1997; BUCHHEIT; MORAN; STONER, 1990, 1994).

Os possíveis danos ocasionados pela corrosão localizada nas ligas de alumínio representam grande ameaça para as estruturas de alumínio da aeronave e, portanto, é necessário promover a proteção à corrosão destas (PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012). De forma a evitar danos por corrosão localizada em materiais de uso na indústria aeronáutica, a prática comum de proteção em áreas de maior exposição é o uso de revestimentos protetores na superfície do material. Os revestimentos mais comuns das ligas de Al da indústria aeronáutica são as camadas anodizadas, que consistem em um revestimento de óxido de alumínio obtido eletroliticamente (CAPELOSSI et al., 2014; HINDER et al., 2014; PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012), e o Cladeamento (processo de revestimento conhecido em inglês como "*Cladding*"), que consiste no recobrimento da liga de Al com camada de uma liga de alumínio de alta pureza, no caso da liga AA2024 o material do revestimento é geralmente a liga AA1230. O processo de Cladeamento é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Processo de "Cladeamento".



Fonte: Autor da tese.

Dessa forma, as propriedades mecânicas da liga AA2024-T3 e a resistência à corrosão da liga AA1230, são mantidas. O processo de Cladeamento representa uma solução tecnológica bem estabelecida para a proteção anticorrosiva de ligas estruturais de alumínio utilizadas em aviões (CAPELOSSI et al., 2014; HINDER et al., 2014; PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012). Em contrapartida, as desvantagens da utilização do "Clad" se devem à possibilidade da diminuição da resistência à fadiga, os custos adicionais associados ao procedimento de revestimento, bem como o aumento do peso da estrutura (PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012). No entanto, o processo de anodização, que pode ser utilizado como substituto ao *Clad*, resulta em algumas desvantagens, como perdas de resistência mecânica da liga, altos custos de produção e manutenção e, dependendo do tipo de revestimento, prejuízo ao ambiente e à saúde humana (PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012).

O material usado como "Clad" possui resistência à corrosão superior à da liga sem tratamento. A fim de se estender a vida útil de peças da indústria da aviação e evitar processos de corrosão localizada que possam prejudicar o desempenho mecânico das estruturas, é necessário evitar o contato direto da liga com o

ambiente que a envolve. Para isso se faz necessária a aplicação da pintura no material com “*Clad*” (CAPELOSSI et al., 2014; HINDER et al., 2014; PANTELAKIS; CHAMOS; KERMANIDIS, 2012).

3.2 Revestimentos de conversão

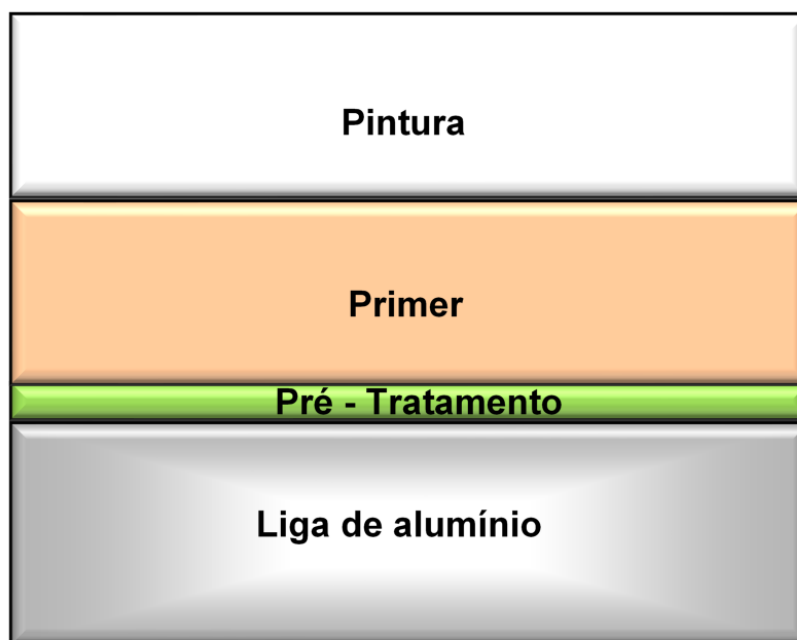
O termo "revestimento de conversão", como usado na indústria de acabamento metálico, refere-se à conversão da superfície de um metal em óxidos que promovem aderência a primer e/ou camada de pintura, e, portanto, melhoram a resistência à corrosão da peça pintada. Um sistema de revestimento típico para ligas de Al é ilustrado na Figura 2. Este é normalmente composto por três camadas de revestimento (GHARBI et al., 2018; KULINICH; AKHTAR, 2012). A camada do pré-tratamento (geralmente a de conversão) fornece a proteção à corrosão e aderência entre o substrato e o *primer*. O *primer* é composto por uma matriz de resina orgânica pigmentada, e é o principal fornecedor de proteção contra a corrosão. A pintura (camada superior) é aplicada para finalidades decorativas e também atua como barreira contra a agressividade do ambiente (KULINICH; AKHTAR, 2012).

3.2.1 Revestimentos baseados em cromo hexavalente

O sistema de revestimento de conversão mais bem-sucedido para resistência à corrosão que tem sido usado com o alumínio e suas ligas é baseado em tratamentos em soluções com cromo hexavalente (CrVI). Os revestimentos obtidos destes tratamentos apresentam ótima resistência à corrosão e ótima aderência às camadas orgânicas. Além disso, estes tratamentos são de fácil uso, possuem capacidade de auto reparação, condutividade elétrica e podem ser aplicados à temperatura ambiente (BETHENCOURT et al., 2004; GHARBI et al., 2018; HARVEY, 2013; HUGHES et al., 2004; KULINICH; AKHTAR, 2012). Todavia, como é de conhecimento geral, o cromo hexavalente (CrVI) é extremamente nocivo à saúde e ao meio ambiente. Um dos grandes problemas associado a tais tratamentos é o da disposição dos rejeitos tóxicos e cancerígenos gerados.

Preocupações com o ambiente e a saúde em geral têm restringido cada vez mais o uso destes tratamentos. O problema para o qual se procura solução é o de tratamentos alternativos que não gerem rejeitos tóxicos e que promovam resistência à corrosão similar aos obtidos por camadas de conversão com CrVI (GHARBI et al., 2018; HARVEY, 2013; KULINICH; AKHTAR, 2012).

Figura 2 - Estrutura de um sistema típico de pintura para ligas de alumínio.



Fonte: Autor da tese.

Os compostos de CrVI foram considerados carcinogênicos desde 1920, depois que vários estudos observaram aumento na incidência de câncer nasal e de pulmão entre trabalhadores das indústrias que usavam em seus processos este composto e tinham contato direto com estes (GHARBI et al., 2018). Atualmente, é conhecido que o CrVI é responsável por induzir danos irreversíveis à saúde, incluindo nariz, garganta, olho e irritação da pele, além de aumentar significativamente o risco de câncer de pulmão no indivíduo (GHARBI et al., 2018; GIBB et al., 2000). Além disso, induzem a genotoxicidade na vida aquática e botânica pela contaminação do solo e da água, devido à má gestão dos resíduos e à manutenção do descarte (GIBB et al., 2000).

Embora várias pesquisas tenham sido realizadas desde 1980, os tratamentos à base de CrVI permanecem como referência na prevenção contra a corrosão em quase todas as indústrias (GHARBI et al., 2018). As preocupações com o ambiente e com a saúde, em geral, têm restringido cada vez mais o uso destes tratamentos. O problema para o qual se procura solução é o de tratamentos alternativos que não gerem rejeitos tóxicos e que promovam resistência à corrosão similar aos obtidos por tratamentos que utilizam o CrVI.

Os tratamentos à base de CrVI já estão em uso há mais de 40 anos. A partir de 1990 passaram ser oferecidos tratamentos à base de cromo trivalente (CrIII) com sais de flúor (NaF) e íon fluorzirconato (ZrF_4^{2-}). Estes possuem desempenho semelhante aos tratamentos com cromo hexavalente, Cr(VI), porém sem a propriedade de auto reparação (“self-healing”) (GHARBI et al., 2018; KULINICH; AKHTAR, 2012). No entanto, estudos recentes indicaram que durante tratamentos de conversão à base de cromo trivalente, (CrIII), este pode ser oxidado pelo peróxido de hidrogênio (gerado como subproduto da redução do oxigênio ou adicionado a soluções de tratamento), e gerar o (CrVI). Estes estudos mostraram que os fluoretos presentes no banho (normalmente adicionados para acelerar o crescimento do filme e a dissolução do óxido nativo) promovem a formação de peróxido de hidrogênio e este, posteriormente, oxida o CrIII para CrVI. (GHARBI et al., 2018; KULINICH; AKHTAR, 2012) Além disso, estudos recentes levantaram suspeitas sobre a carcinogenicidade do CrIII entre os trabalhadores de curtume, com evidências de risco de genotoxicidade associada a vários compostos que contêm CrIII, o que lança dúvidas sobre o uso destes tratamentos em aplicações futuras (GHARBI et al., 2018; GIBB et al., 2000).

3.2.2 Restimentos de conversão a base de terras raras

Tratamentos de conversão à base de terras raras têm se apresentado como altamente promissores para substituírem aqueles à base de CrVI para ligas de alumínio (HARVEY, 2013; MONTEMOR et al., 2006; ROSERO-NAVARRO et al., 2009). Isto se deve às características dos íons lantanídios como Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , os quais formam hidróxidos insolúveis que passivam a superfície,

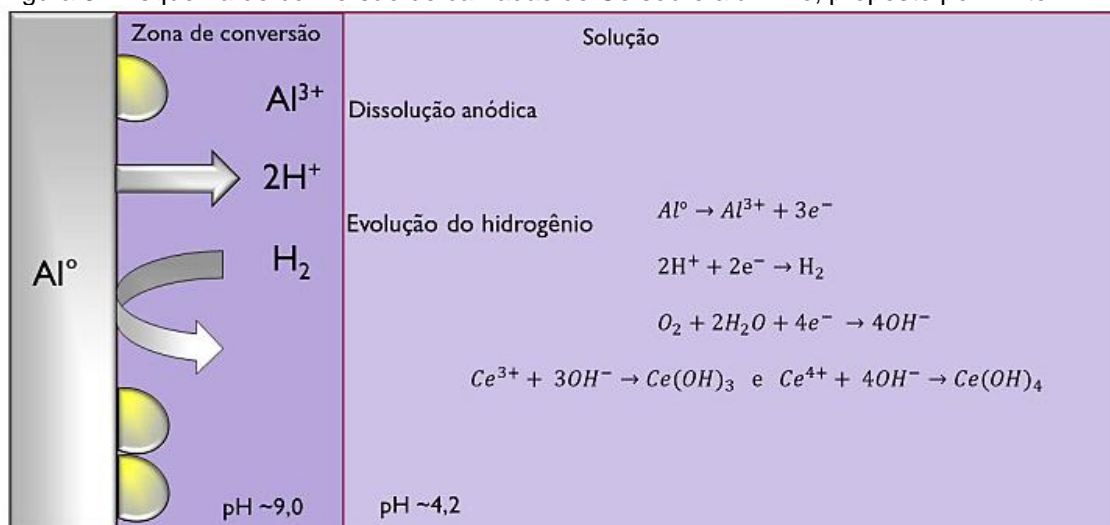
atuando como inibidores de corrosão, além de possuírem baixa toxicidade. (HINTON; ARNOT; RYAN, 1989; HINTON, 1992).

Os elementos de terras raras como Ce, Sm, La, Nd, Pr, Y, Gd e Tb, atuam como inibidores catódicos. Dentre estes, o La é o elemento mais ativo, porém a camada formada não promove aderência a camadas de tintas. O elemento mais ativo na sequência é o Ce (ARNOTT; HINTON; RYAN, 1989; HARVEY, 2013). A camada formada em soluções com estes elementos previne a formação de pites cristalográficos, devido ao aumento na resistência à corrosão localizada (BETHENCOURT et al., 2004; HAMDY; BECCARIA; TRAVERSO, 2002; HARVEY, 2013; PALOMINO et al., 2003).

Em seus primeiros estudos sobre a inibição da corrosão pelo Ce, Hinton (1992) mostrou que a formação de camada em presença de compostos de Ce se dá pelo aumento local do pH nas áreas catódicas, levando à precipitação do CeO_2 . A região com altos pHs se torna zona de conversão ocorrendo a precipitação do óxido de Cério (CeO_2) protegendo contra a corrosão (ARNOTT; HINTON; RYAN, 1989; HARVEY, 2013; HINTON, 1992; LAU et al., 2009; SCHOLEES et al., 2006). Segundo este mecanismo, apresentado na Figura 3, a utilização de um agente oxidante, comumente o H_2O_2 , acelera a deposição nas áreas catódicas pela oxidação do Ce^{3+} em contato com o peróxido que age como oxidante, complexante, inibidor de cristalização e fonte de OH^- (HARVEY, 2013; SCHOLEES et al., 2006). Este mecanismo de deposição para as camadas de conversão a partir de soluções com íons Cério foi testado e reiterado por diversos autores em seus trabalhos (CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015; HARVEY, 2013; PALOMINO, 2007).

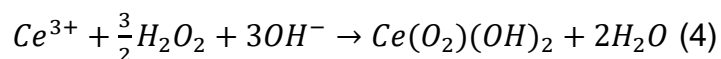
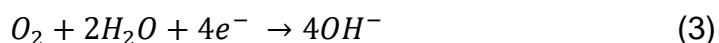
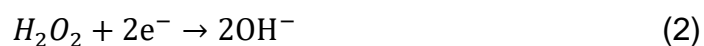
Este mecanismo é altamente influenciado pelas heterogeneidades da superfície. As ligas de alumínio possuem precipitados intermetálicos que alteram a morfologia da camada de cério. É geralmente aceito que os intermetálicos contribuem para nuclear a formação da camada (HARVEY, 2013; HINTON, B.R. W. ARNOT, D. R. RYAN, 1989).

Figura 3 - Esquema de conversão de camadas de Ce sobre alumínio, proposto por Hinton.



Fonte: Adaptado de (HINTON; WILSON, 1989).

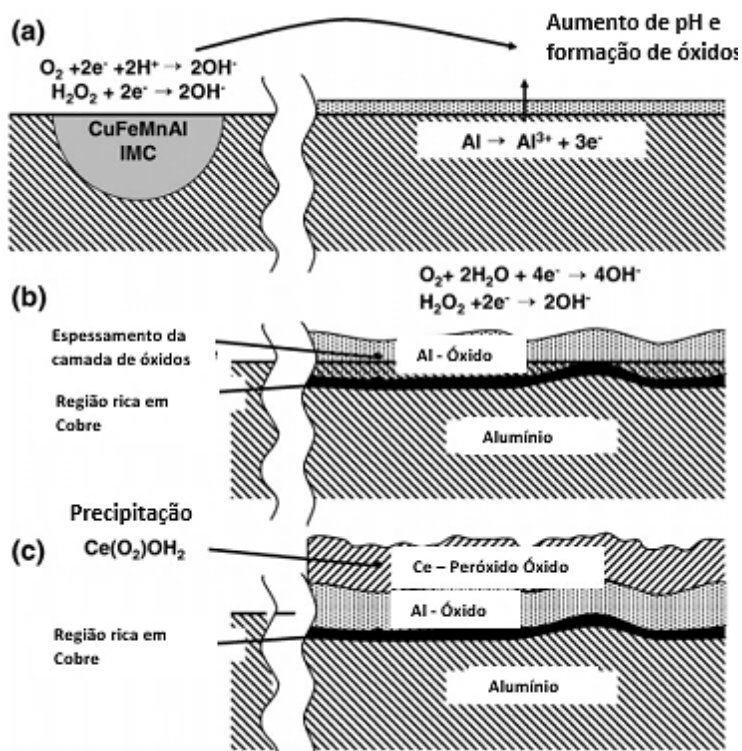
Hughes propõe a deposição da camada de conversão de cério em ligas de alumínio que possuem cobre em sua composição e, especificamente, que contêm precipitados ricos em cobre. As reações catódicas que ocorrem predominantemente nos intermetálicos ricos em cobre, resultam no aumento do pH e levam a matriz a atuar como anodo e liberar os cátions Al^{3+} para a solução. O aumento do pH na superfície dos precipitados é consequência das reações (indicadas pelas Equações 1, 2 e 3) e este aumento causa a precipitação de óxidos/hidróxidos (HUGHES et al., 2009).



Com o aumento do pH, há formação de camada de óxidos sobre a região enriquecida em cobre, e, após o espessamento desta camada, ocorre deposição das espécies Ce/peróxido/óxido $Ce(O_2)(OH)_2$, Equação 4. Este processo pode ser descrito em três partes, conforme ilustra a Figura 4. Na primeira parte (Figura

4(a)) ocorre aumento do pH e formação dos óxidos nas áreas catódicas, seguido, por espessamento da camada de óxidos nas regiões enriquecidas em cobre (Figura 4(b)) e, finalmente, precipitação de $Ce(O_2)(OH)_2$ na região rica em Cu (Figura 4(c)).

Figura 4 - Mecanismo de deposição da camada de cério constituída principalmente de óxidos/peróxidos.



Fonte: Adaptado de LAU et al., 2009

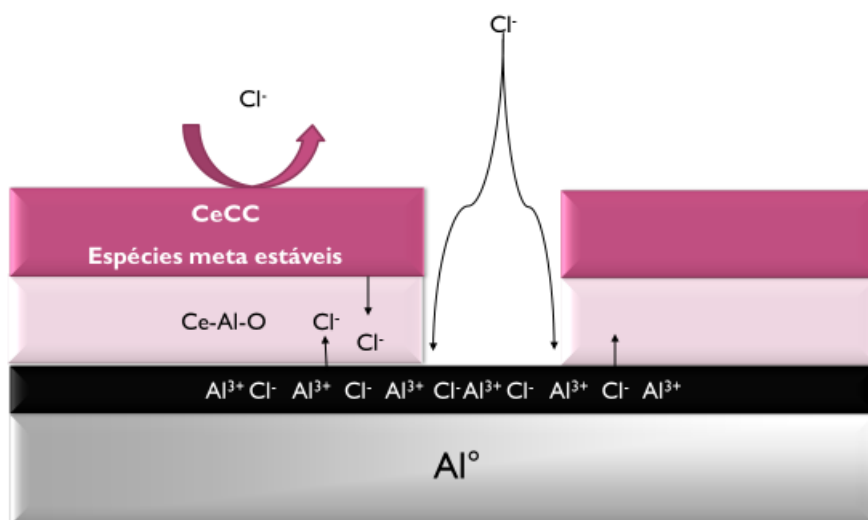
A presença de espécies peroxidais foi sugerida por Harvey e confirmada por espectroscopia RAMAN (HARVEY, 2013), podendo ser também indicada por termogravimetria, que demonstra grande perda de massa de H_2O em temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Isto pode ser atribuído à transformação de hidróxidos em óxidos e degradação das espécies peroxidais na camada formada (HARVEY, 2013; RIVERA et al., 2004).

Uma grande vantagem que tem sido apontada para as camadas de conversão à base de cério é a possibilidade de auto cura, isto é, a camada além de atuar como barreira física, participa de maneira ativa no processo de corrosão. Enquanto a

proteção por efeito barreira é uma proteção passiva, a auto cura é uma proteção ativa.

A literatura tem reportado que a característica de auto cura destas camadas se deve à existência de espécies metaestáveis de Ce na interface substrato-revestimento. Essas espécies metaestáveis seriam capazes de interagir com o Al^{3+} gerado pelo processo de corrosão da liga, formando fases Ce-Al-O (CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; PINC et al., 2010). Neste modelo, Figura 5, a proteção ativa ocorre nos defeitos superficiais da camada de conversão, onde as espécies metaestáveis do Ce presentes interagem com os íons Al^{3+} que se dissolvem na presença dos íons cloreto. Estes processos resultariam na formação de uma camada ativa de Ce-Al-O a partir das reações redox de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Este mecanismo parte do pressuposto que as espécies de Ce são insolúveis em meios com pH maiores que 2 (CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010).

Figura 5 - Mecanismo de auto cura proposto em presença da camada interfacial de Ce-Al-O.



Fonte: Adaptado de CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015.

Heller et al., (HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010) demonstraram a formação de uma camada interfacial de Ce-Al-O, entre o substrato e a camada de conversão formada em solução contendo íons cério, após 7 dias de exposição a ensaio de névoa salina, segundo ASTM B117 (Salt spray). A avaliação por EDS

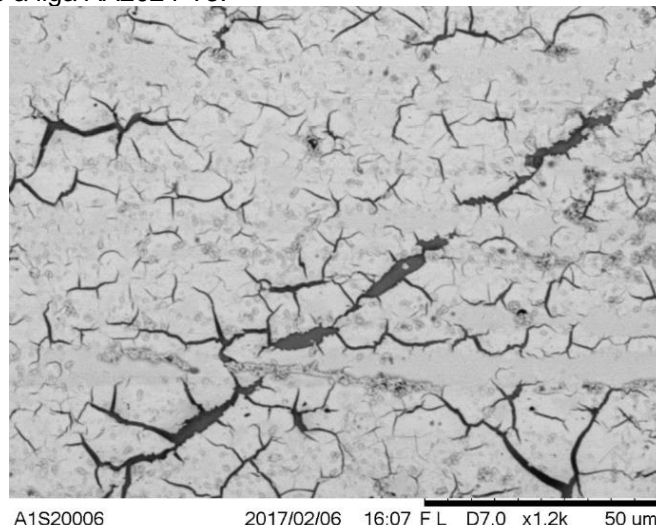
desta camada indicou predominantemente a composição Al-O-Ce e cloreto (HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010).

A literatura tem relatado evidências da migração das espécies de cério e indicado que a camada de conversão de cério apresenta proteção ativa contra a corrosão (CARNEIRO et al., 2012; LAKSHMI et al., 2017; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; YOGANANDAN; PRADEEP PREMKUMAR; BALARAJU, 2015).

É de aceitação geral que as camadas de conversão contendo cério proporcionam proteção à corrosão, mas necessitam de proteção auxiliar por camadas adicionais para melhorar o desempenho anticorrosivo (BETHENCOURT et al., 2004; HARVEY, 2013; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; HUGHES et al., 2009; KULINICH; AKHTAR, 2012; PALOMINO, 2007; PINC et al., 2010; RODIC; MILOSEV, 2016).

Camadas de conversão de cério depositadas em substratos de alumínio possuem forma peculiar e têm sido estudadas por diversos autores (BETHENCOURT et al., 2004; HARVEY, 2013; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; HINTON; ARNOT; RYAN, 1989; HUGHES et al., 2009; PINC et al., 2010; SCHOLES et al., 2006; YOGANANDAN; PRADEEP PREMKUMAR; BALARAJU, 2015; YOU et al., 2007). Uma das formas de avaliação das propriedades de proteção das camadas de conversão é pelas suas morfologias. A presença de defeitos na camada (ilustrado na Figura 6), por exemplo, indica baixa proteção contra a corrosão.

Figura 6 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da camada de conversão base cério aplicada sobre a liga AA2024-T3.



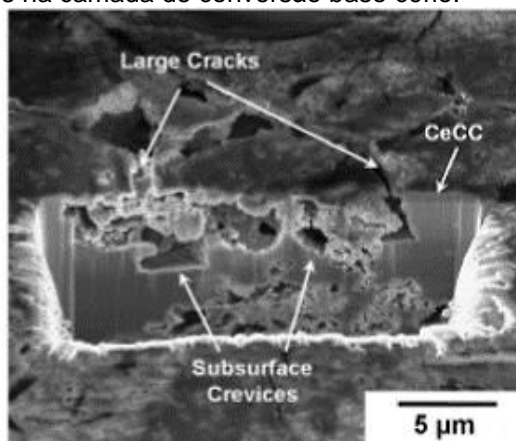
Fonte: Autor da tese.

Os primeiros estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura de camadas de conversão formadas em solução contendo íons de cério observaram morfologias com defeitos superficiais e trincamento, nas camadas obtidas por imersão da liga AA7075 em solução com NaCl/CeCl₃ por 14 dias (ARNOTT; HINTON; RYAN, 1989). Estudos da morfologia de camada de conversão à base de cério obtida por processo de imersão por 30 minutos em solução com concentração de 20 g/L de Ce(NO₃)₃.6H₂O em água destilada, com adição de 20 mL de H₂O₂ a 30% até 1L de solução e pH 2 sobre a liga AA6060 foram realizados por DE NICOLÒ *et al.* (DE NICOLÒ *et al.*, 2016). Os autores analisaram a camada pela técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica por Descarga Luminescente (GD-OES do inglês, Glow-discharge optical emission spectroscopy). Foi observado baixo sinal de Cério e a espessura estimada da camada foi de 10 nm. A morfologia da camada foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo observada a formação de defeitos superficiais (craqueamento) na superfície (DE NICOLÒ *et al.*, 2016). YOGANADAM *et al* também demonstraram a formação de defeitos na camada obtida após imersão em solução de conversão de cério e zircônio (YOGANANDAN *et al* 2015).

Rivera *et al* (RIVERA *et al*, 2004) observaram a formação de defeitos nas camadas de conversão base Cério depositadas sobre a liga AA7075 em solução de cloreto de cério a 4g/L acelerada com peróxido de hidrogênio por 10 min.

Pinc *et al* (PINC *et al.*, 2010) também estudaram a morfologia da camada de conversão à base de cério formada sobre a liga AA2024-T3 por tratamento com spray de uma solução de cloreto de cério a 10 g L⁻¹, com peróxido de hidrogênio e com pH 2,3. Foi observada a formação de defeitos (trincas) na superfície por MEV (PINC *et al.*, 2010). Além disso, a análise por feixe de íon focalizado, do inglês focused ion beam (FIB) demonstrou que os defeitos eram profundos e se estendiam por microns até o substrato. Os autores observaram também a presença de frestas abaixo dos defeitos, conforme indicado na Figura 7.

Figura 7 - Defeitos internos na camada de conversão base cério.



Fonte: Adaptado de PINC *et al.*, 2010.

O aumento na resistência à corrosão de camadas de conversão de cério tem sido proposto pela selagem destas camadas com o intuito de se diminuir os defeitos presentes. A literatura (FAHRENHOLTZ, 2002; HARVEY, 2013; STOFFER, 2002; RIVERA, 2004) indica que a selagem da camada de conversão de cério por imersão em água em ebulição pode melhorar a capacidade anticorrosiva desta. Alguns resultados mostraram mudança de coloração da camada, de laranja para oliva, porém, neste caso, o desempenho anticorrosivo não foi melhorado, e a razão foi que o tratamento de selagem resultou no aumento dos defeitos superficiais (HELLER, 2010; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE,

2010) e, em outros casos, resultou na remoção total da camada de conversão. (HARVEY, 2013; HELLER, 2010; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010) Um bom desempenho foi alcançado quando a camada de conversão de cério foi selada a 80 °C por 10 minutos em solução de silicato de potássio a 10%, o que proporcionou uma camada de 0,4 mm sem a presença de cério. No entanto, a desvantagem neste caso é que o banho de silicato absorve o CO₂ da atmosfera tornando o controle deste banho muito difícil (HARVEY,2013).

O intuito do tratamento de selagem é o de diminuir os defeitos da camada, e a selagem em soluções de fosfatos propõe a transformação da camada de conversão de cério, de CeO₂ para CePO₄, conseqüentemente, melhorando o desempenho anticorrosivo desta. Rivera *et al* (RIVERA et al., 2004) observaram a formação de defeitos em camadas de conversão à base de cério depositadas sobre a liga AA7075. Os corpos-de-prova após serem desengraxados e desoxidados foram tratados por 10 min em solução de cloreto de cério a 4g L⁻¹ em presença de peróxido de hidrogênio. Após formação da camada de conversão, os corpos-de-prova foram submetidos a selagem em solução de fosfato de sódio, sendo observado que o processo causou a diminuição dos defeitos superficiais e aumento no desempenho anticorrosivo (HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; RIVERA et al., 2004).

Heller (HELLER, 2010) estudou o desempenho das camadas de conversão de Cério após selagem em soluções de fosfato e demonstrou que houve diminuição dos defeitos superficiais e ganho no desempenho anticorrosivo. Na liga AA2024-T3 recoberta com camada de conversão à base de cério formada em presença de H₂O₂ foi investigado o efeito da selagem em solução de NH₄H₂PO₄ a 2,5%, e a indicação de melhor proteção, seja por ensaios eletroquímicos ou de névoa salina, foi a das amostras tratadas a 85 °C sendo detectado CePO₄ e menor teor de defeitos superficiais (HELLER, 2010).

Nos trabalhos relatados na literatura, todavia, a camada de conversão à base de cério não atingiu o mesmo desempenho da camada de conversão à base de cromo hexavalente (CrVI) para as condições de selagem adotadas. Atualmente,

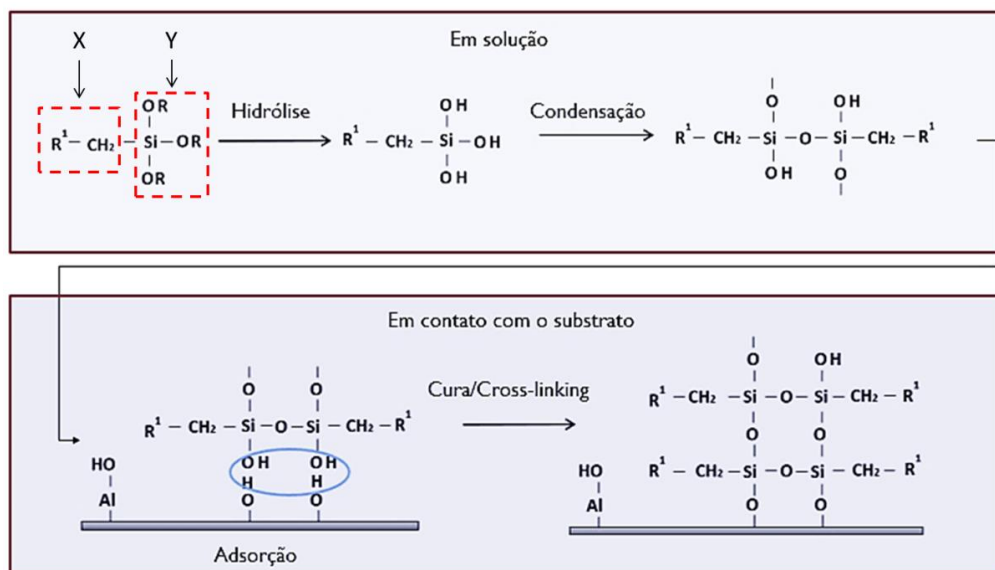
as selagens mais amplamente utilizadas, sejam realizadas em meios de fosfatos ou silicatos, resultam em resistência à corrosão inadequada (HARVEY, 2013; HELLER, 2010; KULINICH; AKHTAR, 2012).

3.3 Revestimentos baseados em silanos

Os tratamentos Sol-Gel à base de silanos também têm sido considerados como alternativas para a substituição de revestimentos de conversão à base de cromo hexavalente em ligas de alumínio. Estes revestimentos melhoram a resistência à corrosão dos substratos metálicos ao atuarem como promotores de aderência e agentes de acoplamento para revestimentos orgânicos (CHILD; VAN OOIJ, 1999; PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003). Os tratamentos Sol-Gel à base de silanos são considerados processos híbridos (orgânico e inorgânico) que agregam as propriedades do material polimérico orgânico com propriedades dos componentes inorgânicos. Os componentes inorgânicos contribuem principalmente para o aumento da resistência a arranhões, durabilidade e aderência ao substrato metálico, enquanto o componente orgânico aumenta a densidade, a flexibilidade, e a compatibilidade funcional com o revestimento, tinta, a ser aplicado sobre o filme (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

O processo de revestimento Sol-Gel com silano consiste na hidrólise e condensação de precursores à base de silício com radicais alcóxidos que formam filmes finos, densos e quimicamente inertes sobre a superfície a ser protegida. A estrutura funcional do silanol fornece a ligação covalente entre o radical orgânico, o revestimento e a liga de alumínio. O mecanismo de silanização não é totalmente compreendido, embora seja geralmente aceito que os grupos silanol formam ligações químicas com os óxidos metálicos presentes na superfície do substrato, como esquematizado na Figura 8.

Figura 8 - Mecanismo de silanização mostrando etapas que ocorrem em solução e em contato com o substrato.



Fonte: Adaptado de CHILD; VAN OOIJ, 1999; DONATUS et al., 2019.

Na Figura 8, a hidrólise do silano tem como agente precursor o $XSi(CH_2)_nY_n$ onde X representa um éster de silício. Este pode ser transformado em um grupo silanol usando uma reação de hidrólise. Y representa o grupo organofuncional que se hidrolisa e produz moléculas de silanol (Si-OH). Esta é a primeira etapa do processo. Em uma segunda etapa, as moléculas do silanol se condensam, e a reação de condensação é imediatamente seguida pela adsorção aos grupos hidroxila disponíveis no substrato inorgânico. Após a secagem são formadas ligações estáveis de siloxano (ABEL; WATTS; DIGBY, 1998; CHILD; VAN OOIJ, 1999; DONATUS et al., 2019; OOIJ et al., 2005; ZUCCHI et al., 2004). A literatura relata a existência das ligações de Al-O-Si na interface entre o óxido/hidróxido de alumínio e o filme de silano. Análises por XPS e TOF-SIMS evidenciaram ligações $O_2-Al-(O-Si-)$ e $O-Al-(O-Si-O)$ na interface do óxido de alumínio e filme de Sol-Gel (2-bis(trietoxisilil)etano) (GANDHI; SINGH; OOIJ, 2015; OOIJ et al., 2005).

O mecanismo de proteção à corrosão pelo qual os filmes de silano protegem os metais de várias formas de corrosão é bastante simples. O filme formado sobre a superfície não é eletroquimicamente ativo, tanto em solução ou no estado sólido, e não pode ser reduzido ou oxidado. Deste modo, o filme de silano formado na superfície atua primeiramente como barreira. Em segundo lugar, o filme de silano reduz a permeabilidade da água em regiões onde ocorrem as

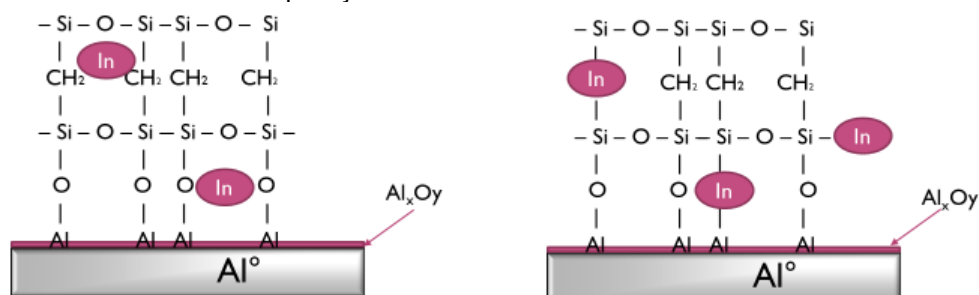
reações de corrosão, sendo a hidrofobicidade a propriedade mais importante dos filmes de silano (OOIJ et al., 2005). Essas características, juntamente com a promoção de aderência destes filmes a superfícies metálicas, os tornam uma excelente alternativa como pré-tratamento de superfícies para proteção à corrosão.

3.3.1 Restimentos modificados

A maneira mais simples de efetuar a modificação do Sol-Gel é a adição do inibidor diretamente na matriz do Sol-Gel, o que pode resultar em uma mistura física sem interações químicas entre as moléculas inibidoras e a rede Sol-Gel. Neste caso, a matriz Sol-Gel atua como recipiente para o inibidor que lixivia para o meio quando em contato com o ambiente corrosivo. Em outros casos, o inibidor pode interagir quimicamente com os componentes da formulação Sol-Gel. A matriz híbrida do polímero transforma-se quimicamente ligada às moléculas do inibidor através dos grupos funcionais inorgânicos ou orgânicos. Moléculas de inibidores orgânicos também podem desenvolver interações químicas fracas com grupos funcionais, como fenil, vinil e mercapto. Essas interações fracas não limitam significativamente a capacidade do inibidor de corrosão (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

A Figura 9 apresenta o mecanismo de incorporação do inibidor na matriz que pode ocorrer por (a) encapsulamento e/ou (b) aprisionamento na rede do Sol-Gel (OSBORNE et al., 2001). Há também meios complexos de incorporação, como utilização de nanorecipientes, nanofios de carbono, entre outros.

Figura 9 - Mecanismo de incorporação de inibidores na rede Sol-Gel. In = inibidor de corrosão.



Fonte: Adaptado de YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018.

A literatura (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018) tem relatado diversos trabalhos sobre os revestimentos Sol-Gel modificados com inibidores de corrosão, visando a melhoria do desempenho anticorrosivo através da funcionalidade de proteção ativa. No entanto, em muitos casos, a incorporação direta de inibidores de corrosão nas formulações Sol-Gel não tem o efeito desejado, ou, até mesmo, produz efeitos opostos. Isto pode ser atribuído à concentração do inibidor na matriz do revestimento, a qual deve estar presente em determinado intervalo de concentração. Este intervalo é restrito pela concentração mínima de inibidor necessária para ser efetivo, e a concentração máxima do inibidor para que a proteção por barreira ou aderência não sejam significativamente afetadas. Os inibidores que necessitam de baixa concentração para serem eficazes são mais eficientes, uma vez que a proteção ativa frente à corrosão pode ser conseguida mesmo depois de uma pequena quantidade de inibidor ser liberada da camada de revestimento, por exemplo, em um defeito deste (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

Pro outro lado o sucesso na adição de inibidores baseados em terras raras, tem sido reportado. Em especial, o cério tem recebido muita atenção devido à sua natureza "verde" e propriedades eficientes de inibição catódica (CARNEIRO et al., 2012; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; LEI et al., 2014; MALFATTI et al., 2012; MRAD et al., 2018; PALOMINO et al., 2009; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; WITTMAR et al., 2012; YASAKAU et al., 2014; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018). Em geral, a literatura aponta efeito adicional de proteção ativa quando elementos de terras raras são adicionados à matriz de silano (CARNEIRO et al., 2012; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; MRAD et al., 2018; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; WITTMAR et al., 2012; YASAKAU et al., 2014; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

Lakshmi et al. (LAKSHMI et al., 2014) avaliaram o desempenho anticorrosivo do revestimento híbrido sol-gel composto de metiltrietoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e sílica coloidal dopado com nitrato de cério. Os resultados do ensaio de névoa salina (ASTM-B117) mostraram que após 336 horas de exposição, amostras da liga AA2024-T3 tratadas com o revestimento

híbrido apresentaram aspecto muito similar ao de amostras sem tratamento, ambas as superfícies apresentando-se completamente manchadas e repletas de pites. Para melhorar o desempenho anticorrosivo foi necessário a adição de mais uma camada de revestimento, especificamente o conhecido como APTEOS (3-aminopropiltriétoxissilano). O sistema bi-camada proporcionou aumento no desempenho anticorrosivo.

Phanasgaonkar e Raja (PHANASGAONKAR; RAJA, 2009) estudaram o comportamento de aço-carbono com revestimentos orgânicos híbridos baseados em tetraetilortossilicato (TEOS) e metiltriétoxissilano (MTES) modificados com sílica e cério aplicados por imersão. Os autores, com base em imagens de contraste de fase por AFM, sugeriram boa distribuição de nanopartículas de sílica, com e sem cério, na matriz de revestimento de silano híbrido. Os autores observaram, por AFM e MEV, redução no número de defeitos nos revestimentos híbridos, devido à oxidação da superfície do aço quando foi utilizada adição dos dopantes. Isto resultou em um revestimento mais denso e homogêneo em uma matriz híbrida simples.

Palomino *et al.* (PALOMINO *et al.*, 2007) estudaram o efeito de um sistema de proteção composto de bicamada de cério/silano utilizando a molécula de bis-1,2-(triétoxissilil) etano (BTSE) na resistência à corrosão da liga AA2024-T3, por meio de ensaios eletroquímicos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Quando foram comparadas as impedâncias das amostras, com e sem camada de conversão de cério, foi evidenciado acréscimo na capacidade de proteção do sistema bicamada. Os autores também evidenciaram excelentes propriedades de aderência da camada de conversão de cério ao substrato. Os resultados indicaram aumento de impedância de uma ordem de grandeza em relação à amostra sem camada de conversão. No entanto, apesar do aumento de resistência à corrosão indicado pelos ensaios eletroquímicos, a superfície da amostra com revestimento bicamada (cério+silano) apresentou grande quantidade de defeitos que foram atribuídos à secagem. Análises por XPS e MEV da camada de silano mostraram heterogeneidades que deixaram regiões do

substrato descobertas, ou seja, áreas com alta suscetibilidade ao ataque corrosivo pelo meio.

Montemor et al. (MONTEMOR et al., 2004) investigaram o comportamento eletroquímico de um silano funcional, o Bis- [trietoxissililpropil] tetrasulfureto (BTESPT) e de um não funcional, o bis-1,2- [trietoxissilil] etano (BTSE). As camadas de silano foram depositadas sobre aço galvanizado que foi previamente tratado para formação de camada de conversão à base de cério, ou seja, foi estudado o efeito da bi-camada obtida por tratamento em duas etapas. Os autores observaram efeito benéfico da selagem com silano em relação às amostras sem selagem.

Aramaki (ARAMAKI, 2005) demonstrou em seus estudos que o filme de 1,2-bis(trietoxissilil)etano (BTSE), dopado com silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) apresentou propriedades de auto reparação (*self-healing*). O estudo utilizou eletrodo de zinco com filme dopado exposto a solução aerada com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e investigou a resistência à corrosão por curvas de polarização e EDS. Além da proteção eficiente do filme formado, ocorreu auto reparação das regiões de defeito. Após 72 h de exposição à solução de ensaio foram identificados, na região de defeito, o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnSi_2O_5 e $\text{Ce}^{3+}\text{-Si}_2\text{O}_5^{2-}$, na forma de sal ou complexo. Foi proposto que o $\text{Ce}^{3+}\text{-Si}_2\text{O}_5^{2-}$ migra para a região de defeito inibindo a corrosão nesta região.

Malfatti et al. (MALFATTI et al., 2012) estudaram o efeito da adição de íons de cério no desempenho frente à corrosão do filme de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano sobre a liga AA2024-T3. Os resultados eletroquímicos indicaram aumento na resistência do filme dopado quando comparado com o filme sem adição de Ce. Porém, no ensaio de névoa salina (ASTM-117), todas as amostras mostraram pites após 72h de exposição.

Wu et al. (WU et al., 2010) estudaram a resistência à corrosão e a propriedade de auto reparação de filmes de Bis-[Trietoxissililpropil]tetrasulfeto (BTESPT) aplicados por eletrodeposição ou por imersão e dopados com Ce^{3+} na liga

AA2024-T3. Os autores observaram por EIE em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 que os filmes de BTESPT dopados com Ce^{3+} preparados por imersão, apresentaram efeito de auto reparação, enquanto os filmes eletrodepositados perderam esta habilidade com o tempo de exposição, levando a resultados similares aos dos filmes de silano não dopados. Os autores atribuíram estes resultados à precipitação de óxidos/hidróxidos de Ce^{3+} durante a eletrodeposição do filme.

Lei et al. (LEI et al., 2016) também estudaram o efeito do filme Bis-[Trietoxisilopropil]tetrasulfeto (BTESPT) com adição de cério em ligas de magnésio. Os autores sugeriram que a combinação de íons cério e moléculas de silano promovem a formação de um revestimento mais compacto, homogêneo, hidrofóbico, e com melhor propriedade de aderência devido às ligações Si-O-Si e Si-O-Mg. Os resultados de EIE após 72 h em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl mostraram que o revestimento modificado com íons cério apresentou valores de R_p maiores (cerca de 2 vezes maior) quando comparados ao revestimento não modificado.

Rosero-Navarro et al. (ROSERO-NAVARRO et al., 2010a) estudaram o efeito da adição de nitrato de cério no filme de silano baseado em tetraetoxisilano (TEOS) e 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS). Os filmes formados foram caracterizados por FTIR, UV-VIS e testes reológicos. Os autores estabeleceram que a adição máxima de cério deve ser de 5%/mol de silano. Concentrações elevadas podem resultar na formação de um gel muito viscoso, o que torna o Sol-Gel impróprio para revestimento.

Wittmar et al. (WITTMAR et al., 2012) estudaram o efeito da mistura de inibidores de terras raras, Ce^{3+} e Pr^{3+} , com inibidores aniônicos, tais como PO_4^{2-} e Zr^{4+} , no filme composto de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) /metiltrimetoxisilano(MTEOS) /tetraetoxisilano (TEOS) na resistência à corrosão da liga AA2024-T3. Os autores observaram por EIE que a combinação proposta de Ce^{3+} , PO_4^{3-} e Pr^{3+} resultou em valores de impedância três vezes maiores quando comparados à dopagem apenas com Ce. O aumento de proteção

anticorrosiva foi relacionado pelos autores ao efeito sinérgico da mistura de diferentes inibidores.

Rosero-Navarro et al. (ROSERO-NAVARRO et al., 2010b) estudaram um sistema Sol-Gel multicamada baseado em tetraetoxisilano (TEOS) e 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS), sílica coloidal e monômeros a base de metacrilatos, ao qual foi incorporado $Ce(NO_3)_3$, entre as camadas para atuar como inibidor e prover uma barreira ativa. Os autores observaram redução da quantidade total de cério na camada intermediária, por GDOES do filme híbrido, e explicaram esta redução pelo mecanismo de proteção ativa provido pelo sistema multicamada.

Zheludkevich et al. (ZHELUDKEVICH et al., 2011) estudaram os efeitos de proteção contra a corrosão de uma bicamada aplicada na liga AA2024, composta de quitosana, nitrato de cério e um filme híbrido de Sol-Gel baseado em 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Os autores observaram proteção anticorrosiva superior quando o revestimento bicamada foi dopado com cério. Observaram também, pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET), a capacidade de auto reparação do tratamento proposto.

A literatura tem sugerido a capacidade de auto reparação em sistemas compostos de filmes de silanóis dopados com cério, ou em camadas de conversão compostas de óxidos mistos de cério. Todavia, a literatura indica que ainda não existe um substituto comercial que apresente as mesmas propriedades protetoras e, ao mesmo tempo, a capacidade de auto reparação que é observada nos revestimentos de conversão à base de cromo hexavalente (CrVI). Pesquisas realizadas com o objetivo de encontrar alternativas a estes tratamentos, os quais geram resíduos tóxicos, têm sido realizadas há longo tempo, e muitas ainda estão em desenvolvimento. Todavia, até o momento nenhum tratamento alternativo foi obtido que apresente a mesma eficiência de proteção contra a corrosão e a propriedade de auto reparação dos revestimentos de conversão à base de CrVI. Os revestimentos que apresentam propriedades similares de proteção contra a

corrosão, porém sem a propriedade de auto reparação, são obtidos em etapas múltiplas de tratamento e em camadas também múltiplas.

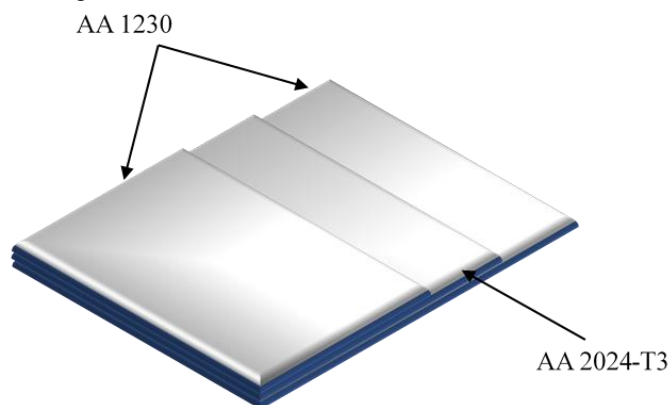
É de grande interesse desenvolver tratamentos da superfície de ligas de Al que sejam realizados em uma única etapa os quais resultem em propriedades de proteção à corrosão similares às dos tratamentos à base de CrVI. Este tipo de revestimento ainda não foi desenvolvido. Por este motivo, as pesquisas continuam em todo o mundo e o tema deste estudo se justifica neste sentido, do desenvolvimento de revestimentos por processo de etapa única de tratamento e que resulte em com propriedades de auto reparação e desempenho anticorrosivo similar ao das camadas de conversão com cromo hexavalente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A liga utilizada como material para desenvolvimento do tratamento de proteção contra a corrosão foi a liga AA2024 com Clad de alumínio comercialmente puro, o qual, no caso deste estudo correspondeu ao AA1230. A composição da liga de revestimento da liga AA2024 deste estudo é apresentada na Tabela 1. Vale ressaltar que este é o Clad que entra em contato com o meio corrosivo, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Esquema da liga AA2024 com revestimento Clad.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 1 - Composição química (% em massa) da liga usada como Clad (AA1230) neste trabalho

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Zn	Outros	Ti
0,03	0,03	0,03	0,5	0,2	0,02	0,03	0,5	0,03

Fonte: Autor da tese.

Amostras do material foram cortadas nas dimensões requeridas para cada um dos ensaios adotados e suas superfícies foram desengraxadas com acetona e secas com ar, antes de receberem os tratamentos investigados. Os reagentes utilizados para a deposição e tratamentos serão indicados na seção 4.3 seleção do tratamento. Para efeito comparativo, amostras com o tratamento comercial base Cr(VI) também foram preparadas, onde após o desengraxe alcalino e ativação, conforme será tratado no item 4.3, as amostras receberam o banho comercial Alodine 1000

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização eletroquímica

Ensaio eletroquímicos foram realizados para avaliar a resistência à corrosão das amostras, antes e após tratamentos estudados. A caracterização eletroquímica foi realizada por medidas de potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ensaios de polarização anódica e catódica, técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) e a técnica de microscopia eletroquímica de varredura (SECM).

4.2.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados à temperatura ambiente em uma célula convencional de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado), um fio de platina como contra eletrodo e as amostras da liga como eletrodo de trabalho. As medidas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 10^4 a 10^{-2} Hz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. As medidas foram obtidas após estabilização do potencial de circuito aberto (PCA), mínimo de 1 hora. Nos ensaios de EIE foi utilizado um potenciostato Solartron SI 1287, acoplado a um analisador de resposta em frequências, Solartron SI 1260. Uma solução composta por $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl foi usada como eletrólito nos ensaios de EIE e os de polarização e área de 1 cm^2 .

4.2.1.2 Ensaio de polarização anódica

Curvas de polarização anódica foram obtidas na faixa de potenciais de $-0,020 \text{ V}$ em relação ao potencial de circuito aberto (PCA) até $+1,3 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de referência, com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} .

4.2.1.3 Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

Os ensaios efetuados pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) utilizaram o equipamento SVET Electronics™ com controle por software de digitalização automatizada (ASET 4.0). Nos testes de SVET, foi utilizada uma sonda de Pt-Ir como eletrodo vibratório. Uma esfera de platina com 15 mm de diâmetro foi eletrodepositada na ponta desta sonda antes do início dos testes. A amplitude de vibração foi de 19 mm, e as frequências vibratórias da sonda foram 174 Hz (X) e 73 Hz (Z). Foram obtidos 35×25 pontos para cada mapa de SVET. O intervalo de tempo entre cada medida de densidade de corrente foi de 0,5 s e a etapa de digitalização foi de 200 μm. Todos os experimentos foram realizados em gaiola de Faraday (20 ± 2) ° C. As amostras utilizadas como eletrodo de trabalho foram incorporadas em resina Epóxi. O ensaio foi realizado em solução com 0,005 mol L⁻¹ de NaCl e mapas de SVET foram obtidos a cada 2h. Imagens *in situ* da superfície em análise foram obtidas em intervalos específicos durante medidas de SVET.

Com o intuito de avaliar se a presença de Ce no filme tem efeito também nas áreas desprotegidas, foram preparadas amostras onde foi realizado um defeito artificial na superfície efetuado com o auxílio de uma lâmina, após receberem o tratamento, de modo a expor o substrato.

4.2.2 Caracterização morfológica e microestrutural

4.2.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A observação e análise da superfície, antes e após ensaios, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM 6010 equipado com espectrômetro de raios-X para análise semi-quantitativa por dispersão de energia (EDS).

4.2.2.2 Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM)

A observação da superfície das amostras, antes e após ensaios, foi realizada por microscopia de força atômica utilizando um microscópio Agilent AFM system Model 5500 (Agilent Technologies, Chandler, AZ, USA) no modo de toque e temperatura ambiente usando sonda com longo cantilever e revestimento reflexivo de alumínio. As configurações típicas foram espessura de ponta 7 μm , comprimento de cantilever 225 μm , largura 38 μm , força constante 48 Nm^{-1} e frequência ressonante 190 kHz (TAP 190AL-G budgetsensors) e a velocidade de carregamento da ponta foi de 0,55 In/s . As imagens de topografia 3D foram obtidas com auxílio do software Gwyddion.

4.2.3 Caracterização química por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A composição química das superfícies estudadas foi analisada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) utilizando um espectrômetro Termofisher Scientific Al- $K\alpha$ operando com um monocromador de Al- $K\alpha$ (1486,6 eV) e um tamanho do feixe de raios-X de 400 μm . Os ensaios de XPS foram realizados no Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Universidade Federal do ABC (UFABC). Espectros de alta resolução foram obtidos utilizando energia de passagem de 50 eV. O ajuste do pico foi realizado utilizando-se uma mistura de funções Gaussian-Lorentzian no Advantage™ software com subtração de fundo pelo algoritmo Smart. A escala de energia foi calibrada referenciando o valor de C1s em 284,8 eV.

Com o intuito de se avaliar a influência da exposição ao meio corrosivo na composição da camada formada pelo tratamento desenvolvido e proposto neste estudo para substituição do tratamento com cromo hexavalente, foi realizado um risco em uma amostra da liga AA2024-T3 Clad tratada com este tipo de tratamento. O risco foi realizado com o auxílio de uma lâmina de estilete, de modo

a simular um risco no filme e expor a área do corte a um ambiente corrosivo (solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl) por 30 minutos. Após a exposição da amostra ao meio corrosivo, esta foi lavada em água DI, secada e encaminhada à análise por XPS na região do defeito.

4.2.4 Medidas de tensão superficial e de ângulo de contato

Com o propósito de caracterizar as superfícies da liga AA2024-T3 Clad após os tratamentos quanto à tensão superficial, estas foram analisadas pela técnica da placa de Wilhelmy ou “*Wilhelmy plate method*”. O método escolhido para a avaliação da tensão superficial e do ângulo de contato é baseado no princípio de balanço de força onde, uma placa de dimensões conhecidas, no caso deste estudo a amostra com o tratamento, em um plano perpendicular à superfície líquida, no caso deste estudo a água DI, é submergida no líquido, seguido de sua imersão lenta até o momento que o ângulo de contato da placa com a superfície ou interface se aproxima a 0. A tensão superficial pode ser determinada medindo-se a força no menisco formado no perímetro da placa dividido pelo perímetro da placa. Para este estudo uma aproximação similar é usada para medir o ângulo do contato, dado que a amostra contínua é imersa em um líquido de tensão superficial conhecida, a água.

Um diagrama esquemático do método de Wilhelmy é apresentado na Figura 11, onde para o cálculo do ângulo de contato é utilizada a equação de Wilhelmy, Equação 6:

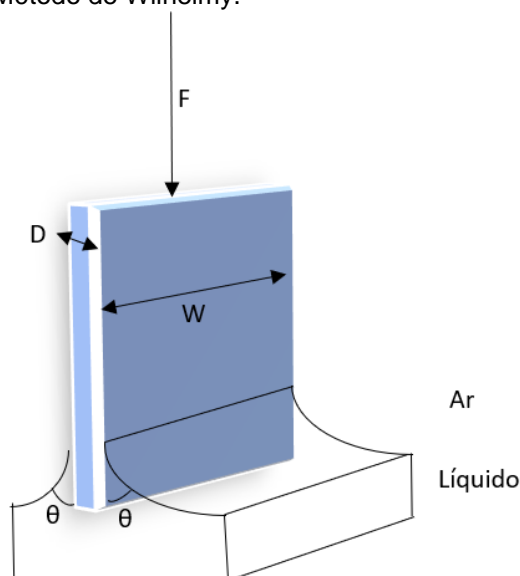
$$\gamma = \frac{F}{\rho \cdot \cos(\theta)} \quad (6)$$

onde γ é a tensão superficial, F é a força medida, ρ é o perímetro da superfície em contato com a água ($2W+2D$) e θ é o ângulo de contato.

A importância de se avaliar a tensão superficial e o ângulo de contato após os tratamentos se dá pelo fato de que os filmes Sol-Gel protegem a superfície

metálica por diversos mecanismos, dentre os mais importantes se destaca a propriedade de hidrofobicidade, esta, considerada por diversos autores, a mais importante propriedade dos filmes Sol-Gel de base silanos (OOIJ et al., 2005).

Figura 11 - Ilustração do Método de Wilhelmy.



Fonte: Autor da tese.

Os ensaios de caracterização da tensão superficial das amostras, antes e após os tratamentos, foram efetuados utilizando o equipamento Thermo Cahn DCA 300, e os dados foram analisados com o auxílio do software WinDCA 300.

4.2.5 Ensaio de corrosão acelerada ou ensaio de névoa salina ASTM B117-18

A caracterização da resistência à corrosão das superfícies, tratadas ou não, também foi realizada pelo ensaio de névoa salina, segundo a norma ASTM B117-18 ("ASTM B 177-18, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus). O ensaio foi efetuado com o auxílio de uma câmara de corrosão acelerada, EQUILAM modelo SSG1. A avaliação da corrosão, após e durante o ensaio, foi monitorada através de imagens macroscópicas (registro fotográfico).

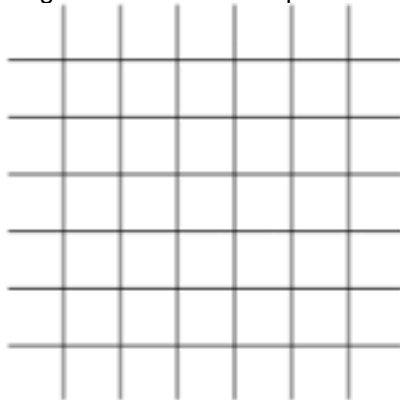
A fim de se avaliar a resistência à corrosão em amostras com os tratamentos e com *primer*, corpos-de-prova foram pintados com uma camada de $35\ \mu\text{m}$ de *primer* de verniz base epóxi transparente, nestes corpos-de-prova foram feitas

incisões em “X” de modo a simular um defeito mecânico do tipo risco. Após 3 dias de cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de névoa salina.

4.2.6 Ensaio de aderência entre superfície da liga com tratamento selecionado e primer aeronáutico

Foram realizados ensaios de aderência em amostras após o tratamento selecionado e uma camada de 35 microns de *primer* de uso aeronáutico, conforme norma MIL-PRF- 23377, Aeroflex E-80. O ensaio de aderência à camada de *primer* foi realizado segundo a norma ISO 2409:2013. Este ensaio é utilizado para determinar a resistência de tintas e revestimentos à separação de substratos, utilizando uma ferramenta com padrão para corte em grade, este com seis linhas paralelas e espaçadas em 1 mm cada, que penetra até o substrato, conforme ilustrado na Figura 12. Após efetuado o corte em grade, a aderência do revestimento é avaliada pelo esforço mecânico provocado para remoção da camada de *primer* utilizando uma fita adesiva filamentosa, conforme mostrado na Figura 13.

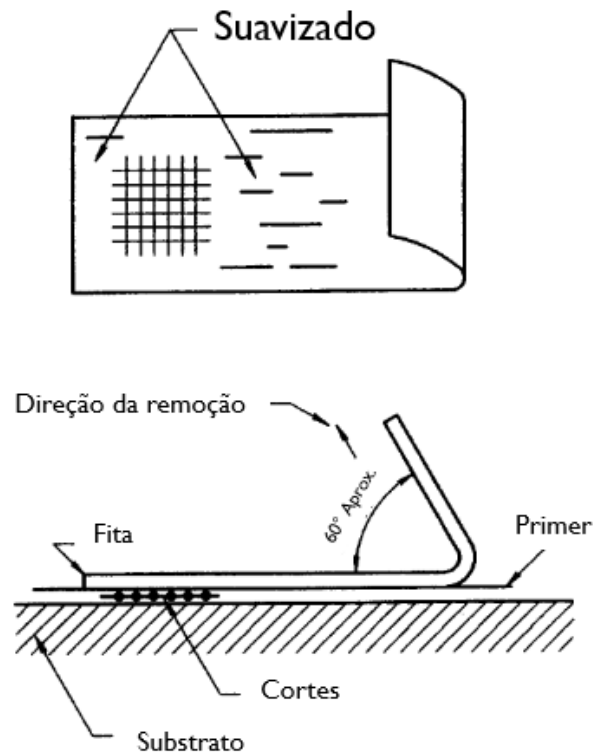
Figura 12 - Esquema do corte em grade em seis linhas paralelas conforme norma ISO 2409:2013.



Fonte: ISO 2409:2013.

O ensaio proporciona um resultado passa/não passa, além de permitir comparar o padrão de deslocamento com base em notas, conforme indicado na norma supracitada.

Figura 13 - Esquema de aplicação da fita adesiva em teste de adesão conforme norma ISO 2409:2013.



Fonte: ISO 2409:2013

4.3 Seleção do tratamento

4.3.1 Ensaios exploratórios

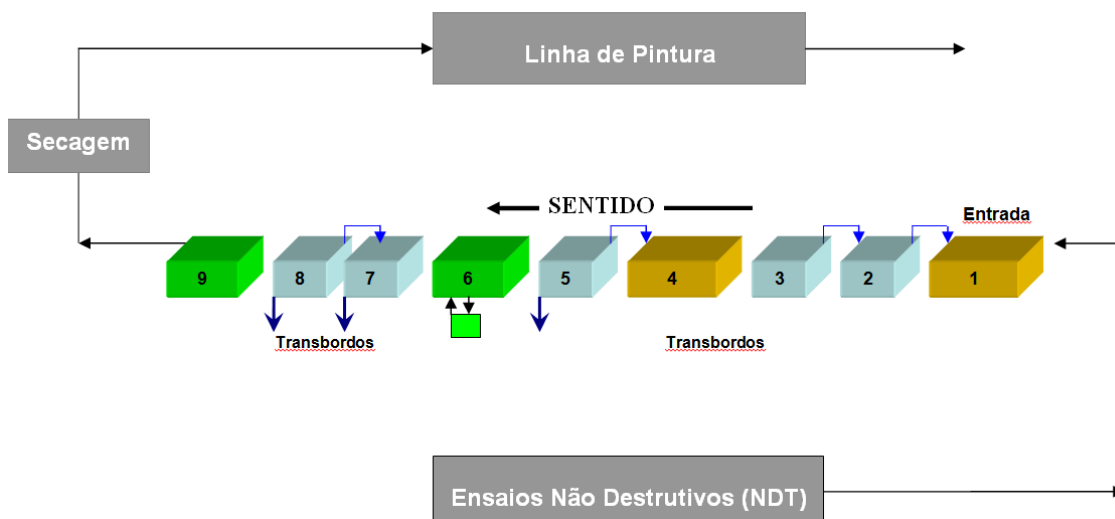
Com o propósito de desenvolver e selecionar um tratamento que atendesse aos requisitos necessários de resistência à corrosão da liga estudada, foram efetuados ensaios exploratórios, onde combinações de tratamentos, soluções, parâmetros e procedimentos foram testados a fim de proporcionar uma combinação de parâmetros que resultassem em um revestimento ambientalmente amigável, com alta eficiência de proteção contra a corrosão e de simples aplicação.

Uma vez que este estudo buscou simular o processo aplicado a ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial, nas primeiras etapas do estudo foi considerado o processo de tratamento da superfície segundo os estágios apresentados a seguir:

1. Desengraxe alcalino
2. Enxágue 1
3. Enxágue 2
4. Desoxidação ácida
5. Enxágue 3
6. Camada de conversão
7. Enxágue 4
8. Enxágue 5
9. Selagem

Estes estágios simulam uma linha padrão de revestimentos de conversão, como exemplifica a Figura 14.

Figura 14 - Esquema de aplicação do tratamento superficial da indústria aeroespacial brasileira.



Fonte: Autor da tese.

A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados nos pré-tratamentos testados.

Tabela 2 - Parâmetros do pré-tratamento das amostras utilizadas neste estudo.

Nome	Descrição	Tempo	Temperatura
Desengraxante alcalino	Surfcleaner 53 - 3%	5 min	50°C
Enxágue	Água DI	0,5 min	ambiente
<i>Desmutting</i>	Ardrox 295 GD - 40%	3 min	ambiente
Enxágue	Água DI	0,5 min	ambiente

Fonte: Autor da tese.

Com o propósito de avaliar a influência do pré-tratamento, também foram analisadas amostras apenas desengraxadas com solvente orgânico, ou seja,

onde foram removidas apenas as sujidades. O desengraxe com solvente orgânico é uma realidade para algumas empresas, onde a limpeza e remoção de oleosidades é fator crucial. Empresas como a Embraer utilizam tetracloroetileno como desengraxante orgânico, que é um solvente apolar muito eficiente. Neste estudo, foi utilizada acetona com esta finalidade, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros do desengraxe orgânico.

Tratamento	Descrição	Tempo	Temperatura
Desengraxante orgânico	Acetona	1 min	Ambiente

Fonte: Autor da tese.

O tratamento hidrotérmico utilizado para a formação de um revestimento contendo cério utilizado neste trabalho envolveu a imersão em uma solução aquosa de nitrato de cério e foi denominado CeHT. Este tratamento favorece o crescimento de filmes de óxidos/hidróxidos na superfície das ligas de alumínio (pseudo-Boemita e/ou Boemita, onde $\text{AlO}(\text{OH})$ e $(\text{HO-Al}(-\text{O})_2\text{Al-OH})$ são ligados por pontes de hidrogênio), juntamente com as camadas de óxido e hidróxido de alumínio (Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$) quando estas ligas são imersas em solução a temperaturas acima da ambiente (HINDER et al., 2014; IZALTINO; COSTA; TOMACHUK, 2016; KLUMPP et al., 2019; MACHADO et al., 2019).

A Tabela 4 mostra os tratamentos e parâmetros adotados na seleção do tratamento CeHT que resultasse em superfície com resistência à corrosão.

Tabela 4 - Parâmetros dos tratamentos hidrotérmicos (CeHT) realizados em solução aquosa com nitrato de cério para seleção das condições ideais de tratamento.

Nome	Composição	Tempo	Temperatura
CeHT_1	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	5 min	50°C
CeHT_2	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	7 min	50°C
CeHT_3	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	10 min	50°C
CeHT_4	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	5 min	70°C
CeHT_5	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	7 min	70°C
CeHT_6	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	10 min	70°C
CeHT_7	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	5 min	100°C
CeHT_8	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	7 min	100°C
CeHT_9	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,01 mol.L ⁻¹	10 min	100°C
CeHT_10	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	5 min	50°C
CeHT_11	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	7 min	50°C
CeHT_12	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	10 min	50°C
CeHT_13	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	5 min	70°C
CeHT_14	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	7 min	70°C
CeHT_15	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	10 min	70°C
CeHT_16	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	5 min	100°C
CeHT_17	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	7 min	100°C
CeHT_18	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,025 mol.L ⁻¹	10 min	100°C
CeHT_19	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	5 min	50°C
CeHT_20	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	7 min	50°C
CeHT_21	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	10 min	50°C
CeHT_22	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	5 min	70°C
CeHT_23	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	7 min	70°C
CeHT_24	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	10 min	70°C
CeHT_25	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	5 min	100°C
CeHT_26	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	7 min	100°C
CeHT_27	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; 0,050 mol.L ⁻¹	10 min	100°C

Fonte: Autor da tese.

O tratamento de conversão em solução aquosa de nitrato de cério contendo H₂O₂, foi denominado neste estudo CeCC. A adição de H₂O₂ em solução teve como objetivo aumentar a taxa de deposição do cério na superfície do substrato. A utilização do nitrato de cério em substituição ao cloreto de cério, que é largamente indicado na literatura, teve o objetivo de minimizar a exposição da liga a íons cloreto. Estudos de PINC et al (PINC et al., 2010) sugeriram que os íons cloreto e o peróxido de hidrogênio constantes na solução de conversão estão relacionados à formação de trincas e frestas na camada. Os parâmetros adotados para o tratamento de conversão com peróxido de hidrogênio (CeCC) são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 -Parâmetros dos tratamentos hidrotérmicos com nitrato de cério e H₂O₂ (CeCC).

Nome	Composição	Tempo	Temperatura	pH
CeCC_1	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	50°C	2,0
CeCC_2	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	50°C	2,0
CeCC_3	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	50°C	2,0
CeCC_4	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	70°C	2,0
CeCC_5	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	70°C	2,0
CeCC_6	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	70°C	2,0
CeCC_7	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	100°C	2,0
CeCC_8	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	100°C	2,0
CeCC_9	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	100°C	2,0
CeCC_10	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	50°C	3,5
CeCC_11	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	50°C	3,5
CeCC_12	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	50°C	3,5
CeCC_13	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	70°C	3,5
CeCC_14	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	70°C	3,5
CeCC_15	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	70°C	3,5
CeCC_16	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	100°C	3,5
CeCC_17	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	100°C	3,5
CeCC_18	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	100°C	3,5
CeCC_19	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	50°C	4,5
CeCC_20	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	50°C	4,5
CeCC_21	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ ;	10 min	50°C	4,5
CeCC_22	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	70°C	4,5
CeCC_23	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	70°C	4,5
CeCC_24	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 min	70°C	4,5
CeCC_25	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	5 min	100°C	4,5
CeCC_26	0,015 mol.L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+0,029 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂	7 min	100°C	4,5

Fonte: Autor da tese.

Conforme descrito anteriormente, as camadas de conversão de cério possuem defeitos e, por si só, não promovem a proteção necessária ao substrato metálico. Dessa forma, é necessária a selagem destas camadas.

Com o objetivo de avaliar o melhor tipo de selagem frente aos tratamentos de conversão aplicados na liga estudada, foi realizada selagem em água, visando a hidratação da camada e possível diminuição dos defeitos superficiais, conforme parâmetros na Tabela 6, bem como foi também realizada a selagem com fosfatos, visando a transformação da camada de conversão de cério de CeO₂ para CePO₄. O intuito deste tratamento foi o de diminuir os defeitos da camada, e, conseqüentemente, melhorar o desempenho anticorrosivo desta (HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010). Os parâmetros de selagem são indicados na Tabela 7. Também foi efetuada selagem com revestimento Sol-Gel à base de silanos. A Tabela 8 mostra os silanos que foram testados nos ensaios exploratórios para escolha do silano mais efetivo para a proteção contra a

corrosão. Na preparação das soluções de tratamento (banhos) foi utilizada a rota Sol-Gel padrão, descrita anteriormente. A preparação das soluções foi realizada durante 24 h com agitação contínua, para garantir a hidrólise das moléculas utilizadas.

Tabela 6 - Parâmetros do tratamento de selagem com água.

Composição	Tempo	Temperatura
Água D.I	15 min	50°C
Água D.I	15 min	70°C
Água D.I	15 min	100°C

Fonte: Autor da tese.

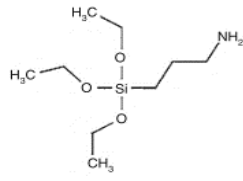
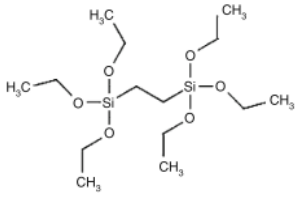
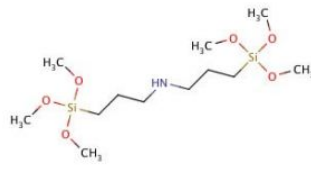
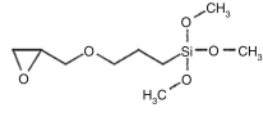
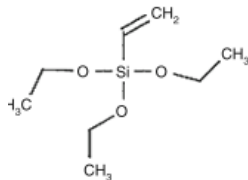
Tabela 7 - Parâmetros do tratamento de selagem com fosfato.

Composição	Tempo	Temperatura
NH ₄ H ₂ PO ₄ 2,5%	15 min	50°C
NH ₄ H ₂ PO ₄ 2,5%	15 min	85°C
NH ₄ H ₂ PO ₄ 2,5%	15 min	100°C

Fonte: Autor da tese

As moléculas de silanos foram escolhidas devido às suas características. Por exemplo, duas moléculas de bis-silanos, 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE) e [bis(3-Trimetoxissilil)Propil)Amina] (BTSPA), foram escolhidas devido às suas propriedade de formar redes complexas, e facilidade de encapsular inibidores de corrosão (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018), conforme Figura 9.

Tabela 8 - Silanos utilizados nos ensaios exploratórios.

Nome Químico	Fórmula	Estrutura	Abreviação
3-aminopropiltriétoxissilano	$C_9H_{23}NO_3Si$		APTES
1,2-bis(triétoxissilil)etano	$C_{14}H_{34}O_6Si_2$		BTSE
[Bis(3-Trimetoxissilil)Propilamina]	$C_{12}H_{31}NO_6Si_2$		BTSPA
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano	$C_9H_{20}O_5Si$		GPTMS
Viniltriétoxissilano	$C_8H_{18}O_3Si$		VTES

Fonte: Autor da tese.

As moléculas de BTSPA e 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) foram testadas devido a relatos que o grupo amino nestas moléculas facilita a incorporação de metais de transição (WITTMAR et al., 2012)(FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; WITTMAR et al., 2012). A literatura relata sucesso na inibição da corrosão ao se incorporar inibidores e compostos de cério em filmes de siloxano à base de 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; ZANDI; VERBEKEN; ADRIAENS, 2012). O Viniltriétoxissilano (VTES) foi utilizado para proporcionar estabilidade à mistura de moléculas combinadas. A Tabela 9 mostra os parâmetros adotados. Os ensaios exploratórios avaliaram os parâmetros do pré-tratamento, do tratamento de conversão e de selagem de modo a avaliar a interação entre estes três tratamentos para obtenção de uma proteção efetiva. As combinações foram efetuadas conforme fluxograma indicado na Figura 15.

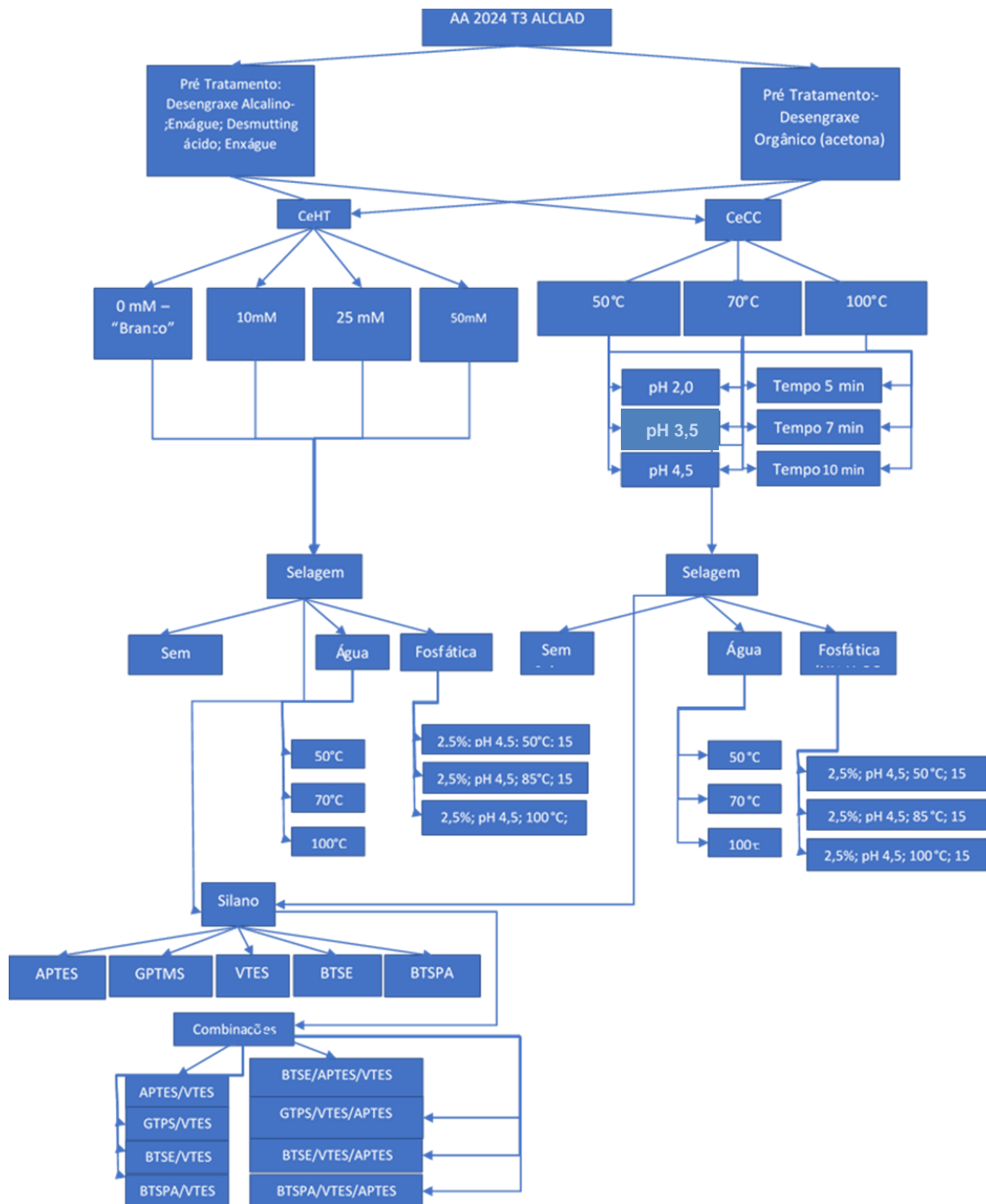
Tabela 9 - Parâmetros dos tratamentos de selagem do revestimento

Abreviação	Tempo
APTES	30 s
GTPMS	30 s
VTES	30 s
GTPMS	30 s
BTSPA	30 s
APTES/VTES	30 s
BTSE/VTES	30 s
BTSPA/VTES	30 s
BTSE/VTES/APTES	30 s
BTPSA/VTES/APTES	30 s

Fonte: Autor da tese.

Com o intuito de se avaliar a melhor combinação entre os três tratamentos, amostras com dimensões de 5 cm x 5 cm foram submetidas ao ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina (SST-Salt Spray Test), conforme norma ASTM B 117. As amostras foram expostas a este ensaio por 336 horas. Após o término do ensaio, a superfície de cada amostra foi avaliada quanto a alteração superficial. Para esta etapa foi adotado o requisito “passa/não passa”, onde foram consideradas “aprovadas” as amostras que mantiveram o aspecto inicial, sem manchas, marcas de corrosão e pites, conforme solicitado na norma MIL-C-8 E1706. Esta norma adota o critério de avaliação da indústria aeronáutica como total isenção de produtos de corrosão após a exposição por 336 h ao ensaio de névoa salina, segundo norma ASTM B117.

Figura 15 - Fluxograma dos ensaios exploratórios.



Fonte: Autor da tese.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção e otimização dos tratamentos propostos

A Tabela 10 mostra as combinações de tratamentos que resultaram em superfícies que não apresentaram alteração da superfície após 336 h do ensaio de névoa salina, ASTM B117, ou seja, passaram no teste.

Tabela 10 - Combinação de tratamentos que obtiveram resultado “aprovado” após 336 h de ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina (ASTM B117).

Pré-Tratamento	Tratamento	Selagem
Desengraxe Alcalino Enxágue <i>Desmutting</i> ácido Enxágue	CeHT Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	BTSPA/VTES
Desengraxe Alcalino Enxágue <i>Desmutting</i> ácido Enxágue	CeHT Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	BTSPA/ VTES/APTES
Desengraxe Orgânico	CeHT Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	BTSPA/VTES
Desengraxe Orgânico	CeHT Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	BTSPA/ VTES/APTES

Fonte: Autor da tese.

Após a realização dos ensaios exploratórios, foi escolhido entre os tratamentos que obtiveram resultado aprovado no ensaio de névoa salina aquele com o tratamento de conversão CeHT que apresentou o melhor resultado. Os tipos de desengraxe testados não mostraram diferenças significativas entre si; sendo assim, com o intuito de diminuir o número de estágios do tratamento, foi escolhido o desengraxe orgânico. As selagens com silano que resultaram em proteção efetiva foram as baseadas em BTSPA/VTES. Para o estudo foi escolhido então a selagem baseada em BTSPA/VTES/APTES, pois a presença dos grupos amina facilita a incorporação de metais de transição no filme, além do fato que o BTSPA e o APTES possuem grupos funcionais com alta compatibilidade com poliuretano e epóxi, estes presentes na composição dos *primers* (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015). Esta compatibilidade dos grupos funcionais do silano com o *primer* é de fundamental importância, uma vez que a aderência é a principal propriedade de proteção para garantir o efeito barreira do revestimento (YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

A aderência/adesão também é responsável por evitar a propagação da corrosão a partir de defeitos, evitando que a corrosão se espalhe pela superfície. Em caso de baixa aderência, ocorre a delaminação do entorno do defeito, expondo áreas crescentes à corrosão.

As preocupações com o meio ambiente, com a saúde em geral, bem como com a melhoria das propriedades e, conseqüentemente, a redução de custos de processos são uma constante em qualquer processo. Com o objetivo de propor um tratamento em que seja possível reduzir custos com disposição de resíduos, redução de tempo e de consumo de água, este estudo propôs a otimização das condições obtidas anteriormente ao conciliar a etapa de tratamento de conversão (CeHT) com a selagem em um único estágio, sendo este precedido pelo desengraxe orgânico, conforme indicado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema do tratamento superficial proposto por este estudo.



Fonte: Autor da tese.

Para otimização dos parâmetros dos tratamentos foi adotado um modelo estatístico fatorial em dois níveis e pontos centrais, onde foram aplicadas as variáveis no objetivo de conseguir a melhor opção a partir dos resultados obtidos anteriormente.

Ensaio de névoa salina geralmente são exigências das indústrias para aprovação de tratamentos de superfície com determinados requisitos de

resistência à corrosão. Com base nisto, este ensaio foi escolhido como meio de seleção dos tratamentos. Este ensaio proporciona condições altamente agressivas e, dessa forma, acelera os processos de corrosão.

A Tabela 11 mostra as variáveis adotadas para otimização e escolha do tratamento de proteção contra a corrosão da liga deste estudo.

Tabela 11 - Variáveis adotadas para otimização e escolha do tratamento deste estudo.

Variável	Nível Máximo	Nível Médio	Nível Mínimo
Tempo de tratamento	10 min	7 min	5 min
Concentração de nitrato de cério	0,050 mol L ⁻¹	0,010 mol L ⁻¹	0
Temperatura	100 °C	70 °C	50 °C
Concentração Sol-Gel BSTPA/VTES/APTES	Alta	Média	Ausente

Fonte: Autor da tese.

Com o auxílio do software R commander (Rcmdr) foi realizado o estudo estatístico das variáveis, onde 1 é o nível máximo, 0 o nível médio e -1 o nível mínimo. A Tabela 12 mostra os níveis aplicados à composição do tratamento deste estudo.

Tabela 12 - Variáveis aplicadas à composição para otimização do tratamento proposto.

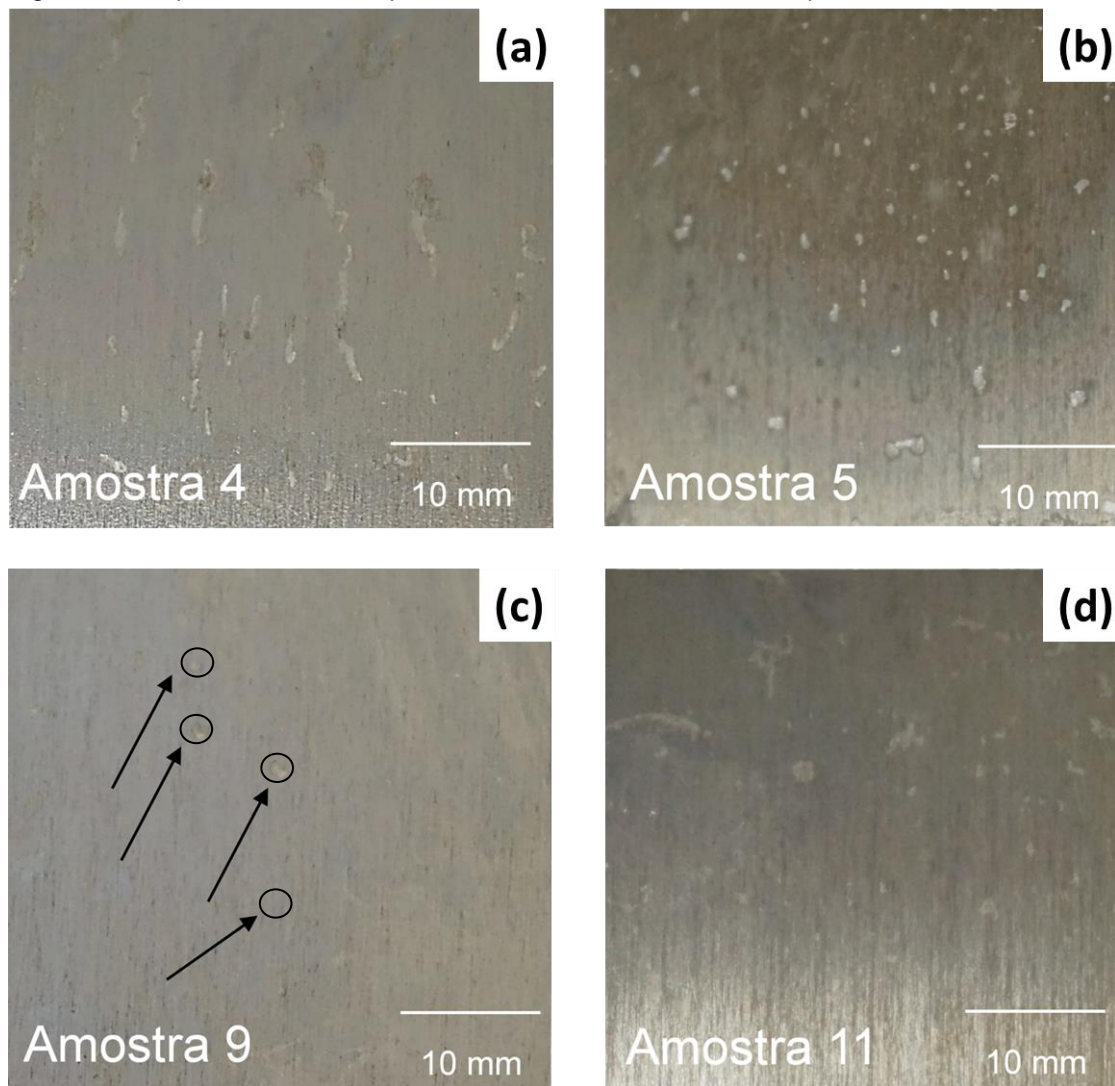
Amostra	Tempo	Concentração Ce	Temperatura	Concentração Sol-Gel
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	-1	-1	-1	-1
4	+1	+1	+1	+1
5	+1	-1	-1	+1
6	+1	-1	-1	-1
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	-1	-1	+1	+1
10	+1	+1	-1	-1
11	-1	+1	-1	+1
12	-1	+1	+1	-1

Fonte: Autor da tese.

As amostras identificadas conforme Tabela 11 foram preparadas e submetidas a ensaio de névoa salina, conforme indicado anteriormente. As amostras identificadas pelos números 4, 5, 9 e 11 apresentaram sinais de corrosão na superfície que resultaram do tratamento da superfície, o que pode ser atribuído ao fato de que estas amostras foram expostas ao nível máximo de concentração

de precursores Sol-Gel, conforme Figura 17. Desta forma, estas condições foram descartadas do estudo, uma vez que a apresentação de modificações superficiais é um impeditivo à aplicação dos revestimentos de proteção.

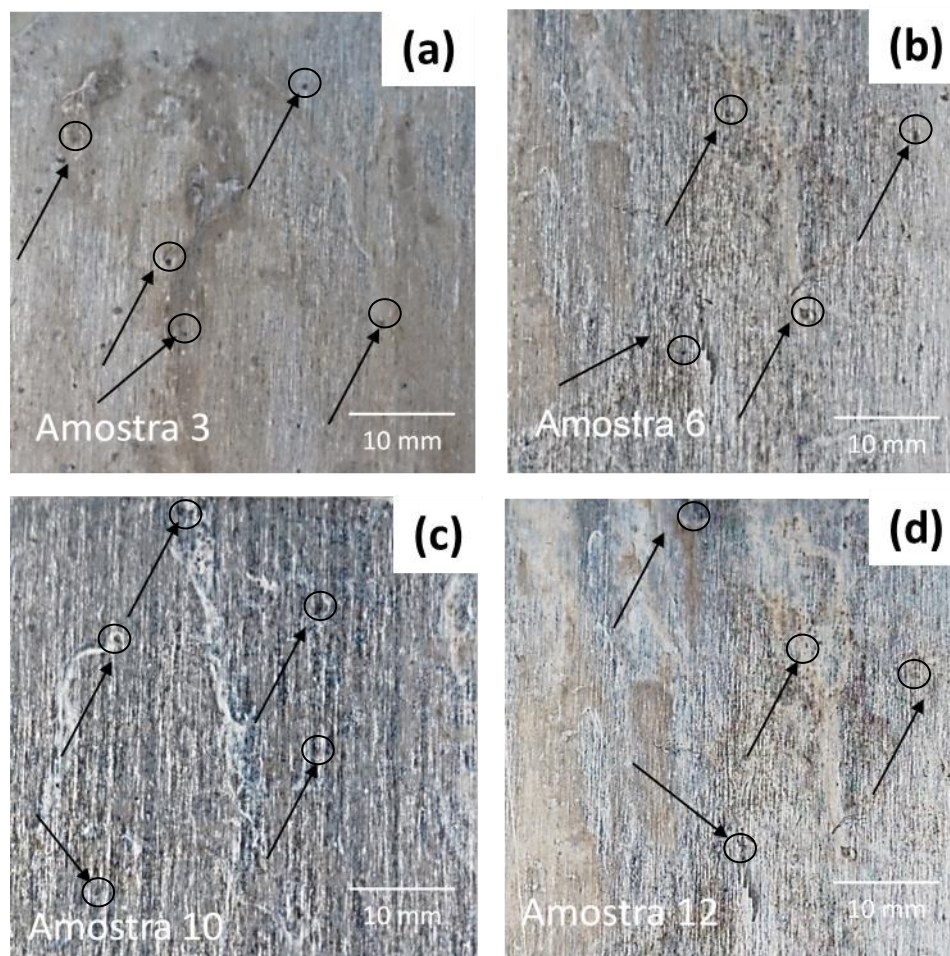
Figura 17 - Aspecto visual da superfície das amostras 4, 5, 9 e 11 após tratamentos.



Fonte: Autor da tese.

As amostras identificadas pelos números 3, 6, 10 e 12 não foram aprovadas após 336 h do ensaio de névoa salina (ASTM B117) pois apresentaram alterações e pites na superfície testada. Consequentemente, estes tratamentos foram descartados. Relembrando que a ausência de alterações e pites é condição determinante para a aprovação de um pré-tratamento na indústria aeroespacial. Macrografias da superfície após o ensaio são mostradas na Figura 18 onde pites são indicados por setas.

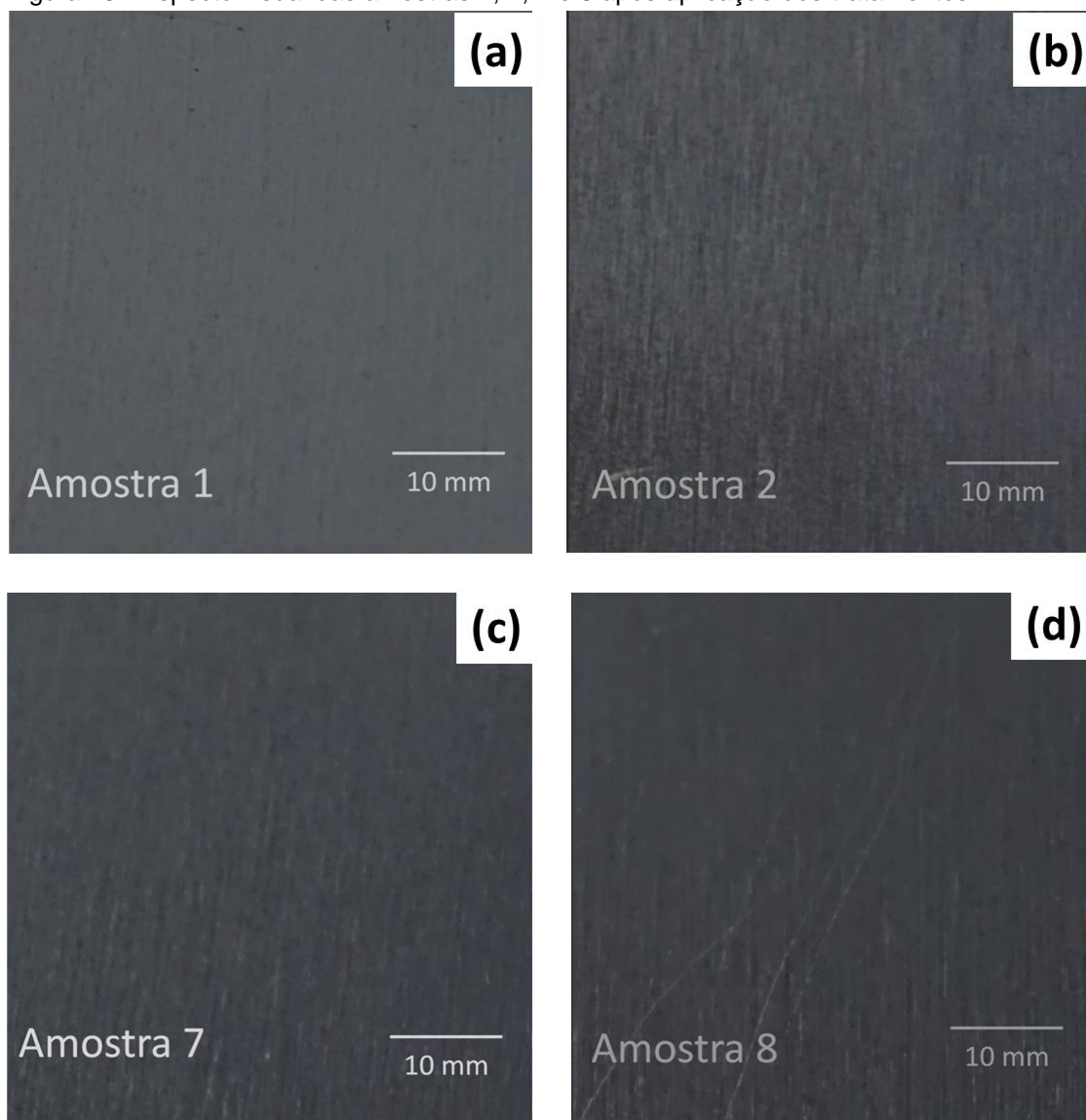
Figura 18 - Aspecto visual da superfície das amostras 3, 6, 10 e 12 após 336 h de ensaio de névoa salina (ASTM B117).



Fonte: Autor da tese.

As amostras identificadas pelos números 1, 2, 7 e 8 foram aprovadas após 336 h de exposição ao ensaio de névoa salina (ASTM B117). Após o ensaio, as superfícies expostas se apresentavam isentas de manchas, pites ou outras alterações superficiais. As macrografias das superfícies respectivas após o ensaio são mostradas na Figura 19.

Figura 19 - Aspecto visual das amostras 1, 2, 7 e 8 após aplicação dos tratamentos.



Fonte: Autor da tese.

Como observado nos ensaios de névoa salina, as amostras tratadas, segundo a Tabela 11, no nível médio, foram aprovadas pelo ensaio de seleção adotado neste estudo (336h de ensaio de névoa salina, ASTM B117, sem modificações significativas da superfície). Com base nestes resultados, foram escolhidos os parâmetros utilizados nos tratamentos das amostras 1, 2, 7 e 8 e indicados na Tabela 13.

Tabela 13 - Variáveis usadas para otimização do tratamento que será proposto neste estudo.

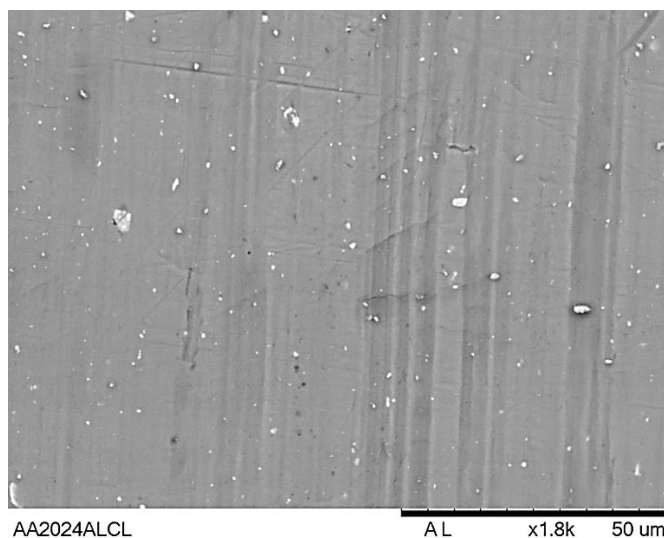
Parâmetro	Tempo	Concentração Ce(NO ₃) ₂	Temperatura	Concentração Sol-Gel
Tempo de tratamento	7 min			
Concentração Ce(NO ₃) ₂		0,01 – 0,05 mol L ⁻¹		
Temperatura			70°C	
Concentração Sol-Gel BSTPA/VTES/APTES				Média

Fonte: Autor da tese.

5.2 Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o propósito de caracterizar a superfície da liga AA2024-T3 Clad utilizada neste estudo, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 20 mostra uma micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad, em tratamento, ou seja, como recebida e desengraxada, aqui denominada “Branco”, conforme descrito anteriormente. Esta superfície sem tratamento servirá como padrão de referência para as alterações ocorridas devido aos tratamentos que serão testados, por comparação. A composição química desta superfície, analisada por XPS, será apresentada mais adiante no item 5.7.

Figura 20 - Imagem obtida por micrografia eletrônica de varredura AA2024-T3 Clad sem tratamento.

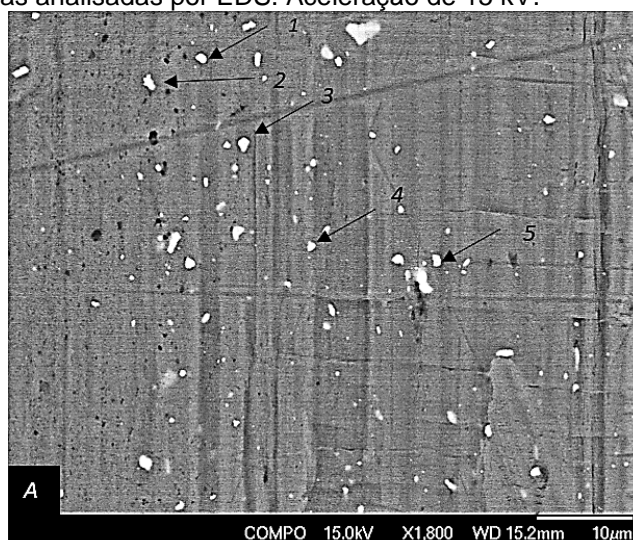


Fonte: Autor da tese.

É observado grande número de partículas intermetálicas bem distribuídas na superfície. Algumas destas partículas foram analisadas semi-quantitativamente por EDS com aceleração de 15 kV, conforme indicado na Figura 21. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 14. As partículas intermetálicas identificadas de 1 a 5 apresentam alta concentração de ferro (Fe) e silício (Si), elementos que são os principais componentes das partículas intermetálicas do Clad (ANDREATTA et al., 2012, 2014). A literatura relata a presença deste tipo de intermetálicos (Al-Fe e Al-Fe-Si) em ligas de alumínio comercialmente puras utilizadas como o “Clad” de ligas de alumínio de alta resistência (ANDREATTA et al., 2012, 2014; CAMPESTRINI; WESTING; WIT, 2001). Esses precipitados são formados durante a solidificação da liga como Al_3Fe e espécies metaestáveis (Al_6Fe , Al_xFe , Al_9Fe_2 , Al_mFe). A presença de Si na liga induz a precipitação das partículas (α -Al-Fe-Si, β -Al-Fe-Si, Al_3FeSi , Al_4FeSi_2) (CAMPESTRINI; WESTING; WIT, 2001).

As partículas intermetálicas são a principal causa da formação de micro pilhas com a matriz de alumínio. Uma vez que no Clad deste estudo estas partículas intermetálicas são enriquecidas em Fe e Si, elas apresentam comportamento catódico em relação à matriz de alumínio (anódica), o que favorece a nucleação de corrosão localizada (ANDREATTA et al., 2012, 2014; CAMPESTRINI; WESTING; WIT, 2001; CAPELOSSI et al., 2014; HARVEY, 2013; IZALTINO; COSTA; TOMACHUK, 2016; SCHRAM et al., 2002).

Figura 21 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad indicando as partículas analisadas por EDS. Aceleração de 15 kV.



Fonte: Autor da tese.

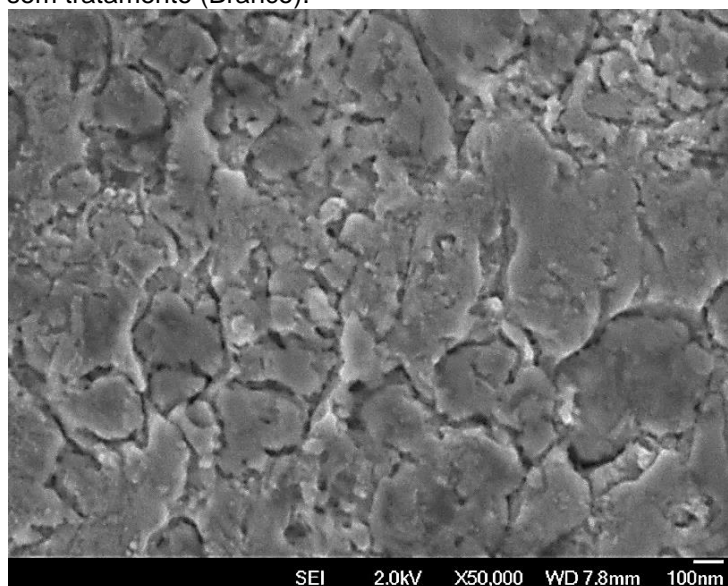
Tabela 14 - Análise química semiquantitativa (% massa) por EDS das partículas intermetálicas da liga AA2024-T3 Clad (indicadas na Figura 22).

Ponto	Al-K	Si-K	Fe-K
P1	87,03	2,07	10,90
P2	79,97	2,52	17,51
P3	83,67	2,95	13,38
P4	86,49	1,83	11,68
P5	68,11	6,57	25,32

Fonte: Autor da tese

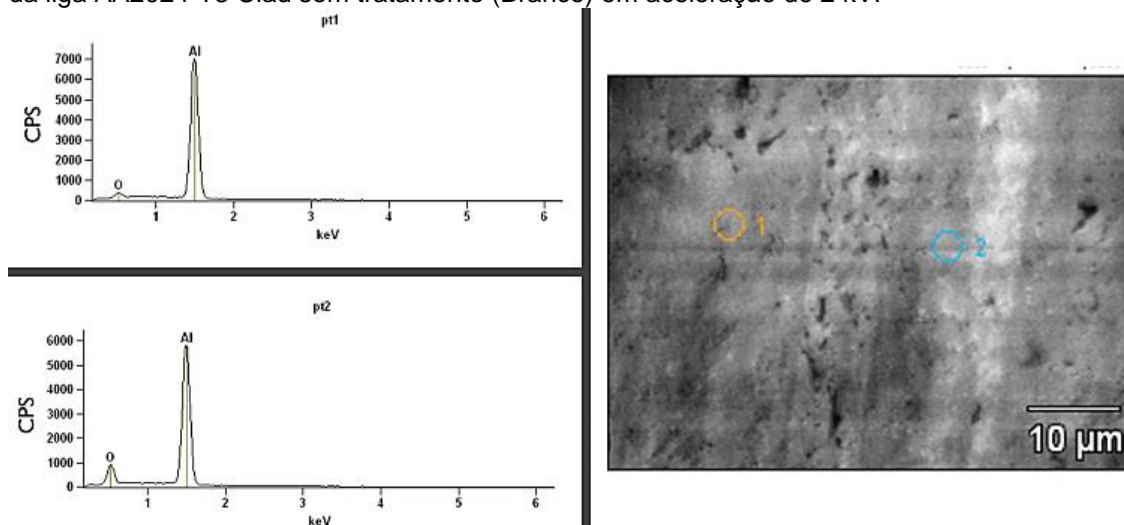
A Figura 22 mostra uma micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco). Esta imagem tem por objetivo mostrar maiores detalhes da superfície, onde é possível verificar nesta magnificação a morfologia irregular da superfície a qual é composta principalmente de óxidos e hidróxidos os quais se formam em contato com o meio ambiente. O espectro EDS da superfície desta amostra, Figura 23, indica os principais elementos presentes, Al e O.

Figura 22 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura - elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco).



Fonte: Autor da tese.

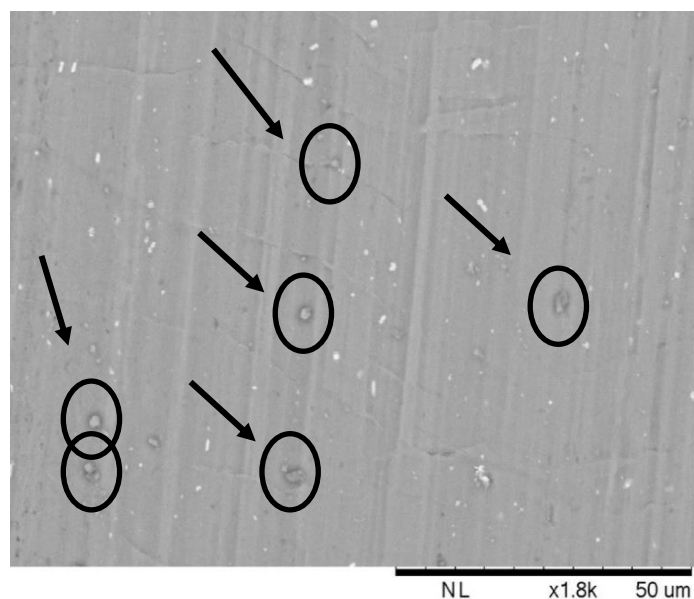
Figura 23 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) em aceleração de 2 kV.



Fonte: Autor da tese.

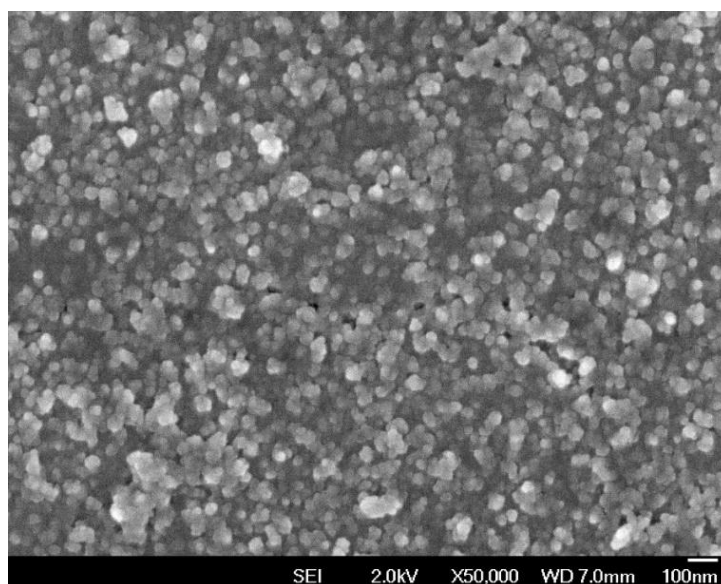
A superfície da liga AA2024-T3 Clad com o tratamento hidrotérmico CeHT é mostrada nas Figuras 24 e 25 com magnificações diversas. Em baixa magnificações são observadas pequenas modificações na superfície, sugeridas por indicação de ataque em torno de algumas partículas, estas marcadas com um círculo. Todavia, em altas magnificações, são notadas variações significativas, Figura 25, onde se verifica a presença de partículas recobrando a superfície

Figura 24 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad após tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de Cério (CeHT).



Fonte: Autor da tese.

Figura 25 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad após tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de Cério (CeHT), em alta magnificação, mostrando formação de partículas nanométricas de morfologia esférica.



Fonte: Autor da tese.

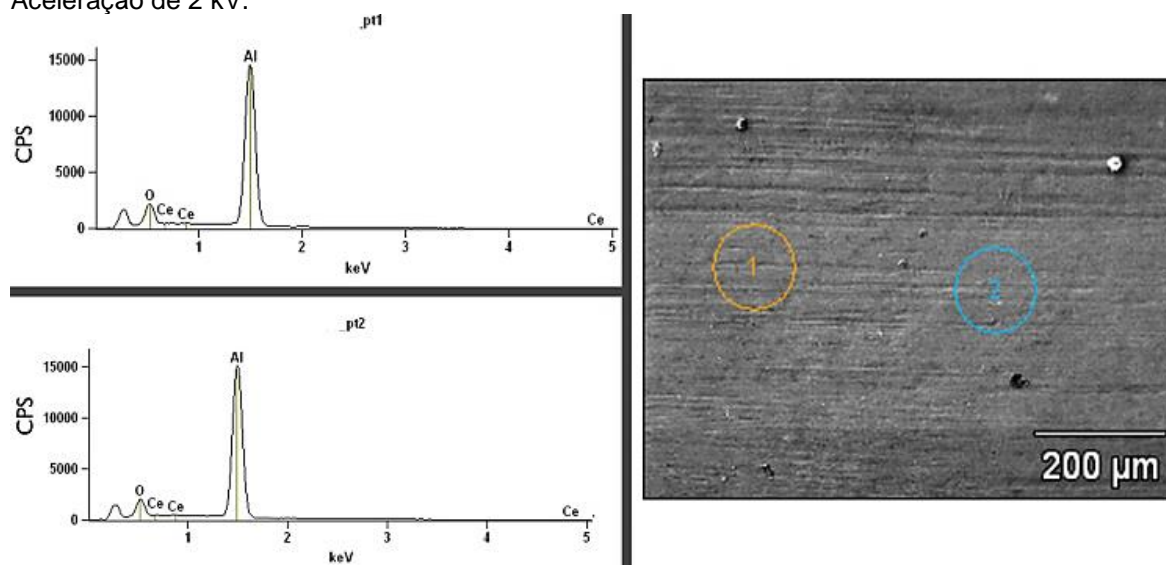
A maioria das partículas esféricas apresentam, tamanho inferior a 100 nm. Devido ao tratamento CeHT a temperatura de 70 °C, a modificação apresentada se dá por processo hidrotérmico. Este produz hidróxidos juntamente com o óxido

de alumínio (Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$). A estrutura é composta de $\text{AlO}(\text{OH})$ e $(\text{HO}-\text{Al}(-\text{O}-)_2\text{Al}-\text{OH})$ onde as ligações se dão por pontes de hidrogênio. A estrutura esperada para a boemita que resulta de processo hidrotérmico é lamelar. Portanto, no caso deste trabalho, sugere-se que a presença do cério incorporado à boemita altera a morfologia desta camada. A presença do cério nesta camada modificada é evidenciada no espectro EDS da superfície da amostra (CeHT), Figura 26, onde são apresentados os picos relativos ao Al, O e Ce, embora, no caso do Ce de forma menos evidente. A composição química desta camada analisada pela técnica de XPS será tratada mais adiante, na seção 5.7.

A Figura 27 mostra a superfície da liga AA2024-T3 Clad após o tratamento híbrido Sol-Gel (Sol-Gel). Não são notadas modificações da superfície em baixas magnificações devido à baixa espessura e transparência do filme de Sol-Gel formado. Todavia, é possível notar na superfície da amostra com este tipo de tratamento que as partículas intermetálicas são menos evidentes, bem como os pontos relacionados a defeitos e/ou poros na camada de Sol-Gel. As diferenças entre as superfícies sem e com tratamento Sol-Gel se tornam mais evidentes em magnificações maiores, como mostra a Figura 28. É possível observar o recobrimento da superfície por um filme, comparando-se com a superfície sem tratamento, Figura 22. A camada de óxido de alumínio foi coberta e não se observa os defeitos da superfície da liga.

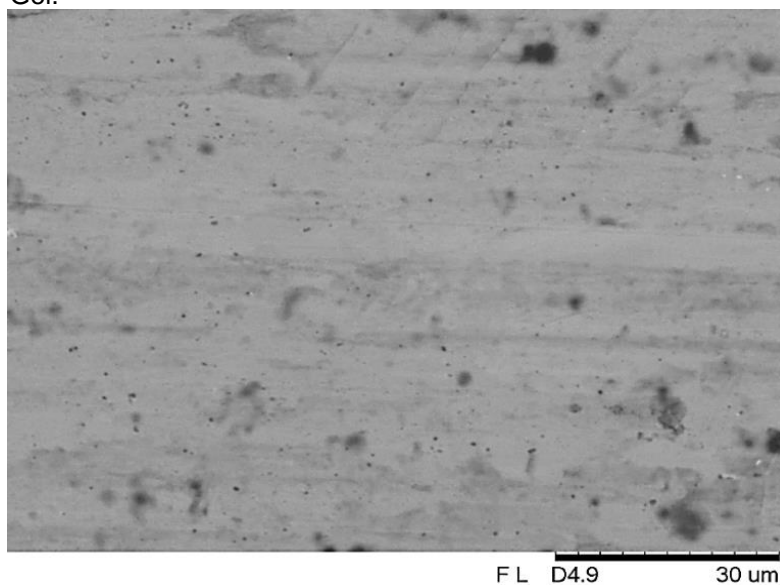
A análise do espectro EDS da superfície da amostra com o tratamento Sol-Gel, Figura 29, mostra os picos relativos ao Al, O e Si, o que evidencia a presença do filme. Este filme é composto por uma rede de siloxano, com ligações Si-O, que se ligam à fina camada de óxidos presente na superfície da liga de alumínio (ABEL; WATTS; DIGBY, 1998; DEMOPOULOS, 2017).

Figura 26 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério (CeHT). Aceleração de 2 kV.



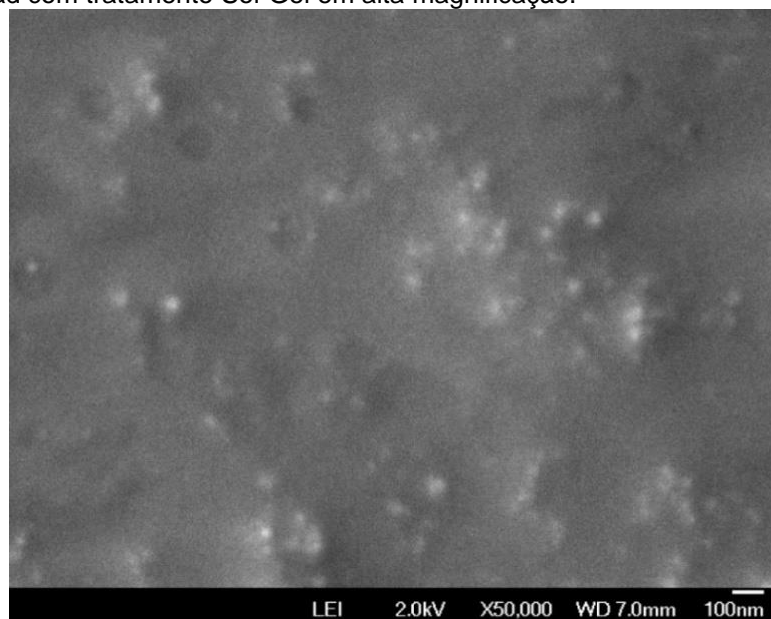
Fonte: Autor da tese.

Figura 27 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel.



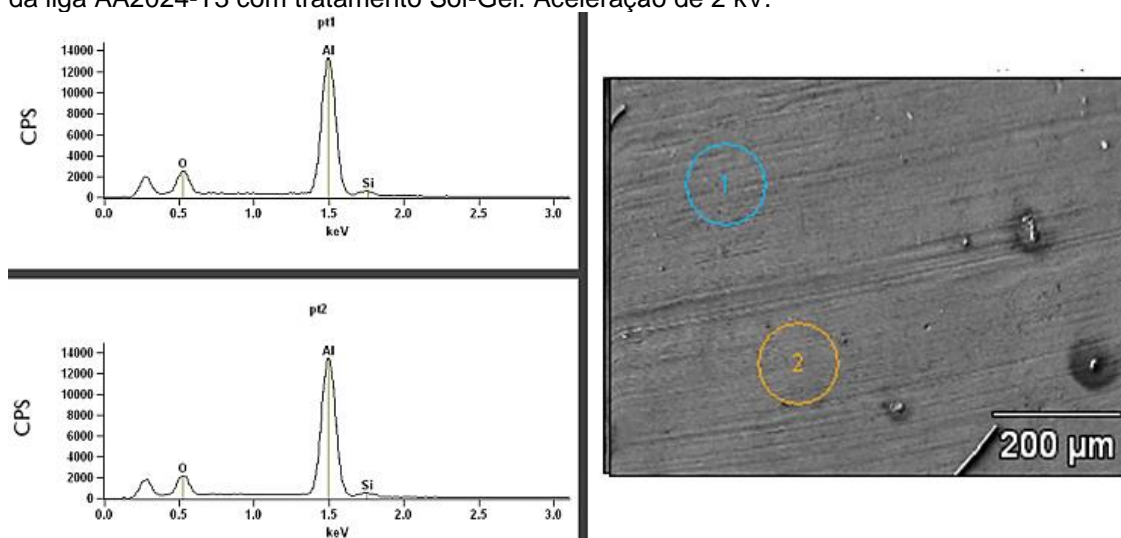
Fonte: Autor da tese.

Figura 28 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel em alta magnificação.



Fonte: Autor da tese.

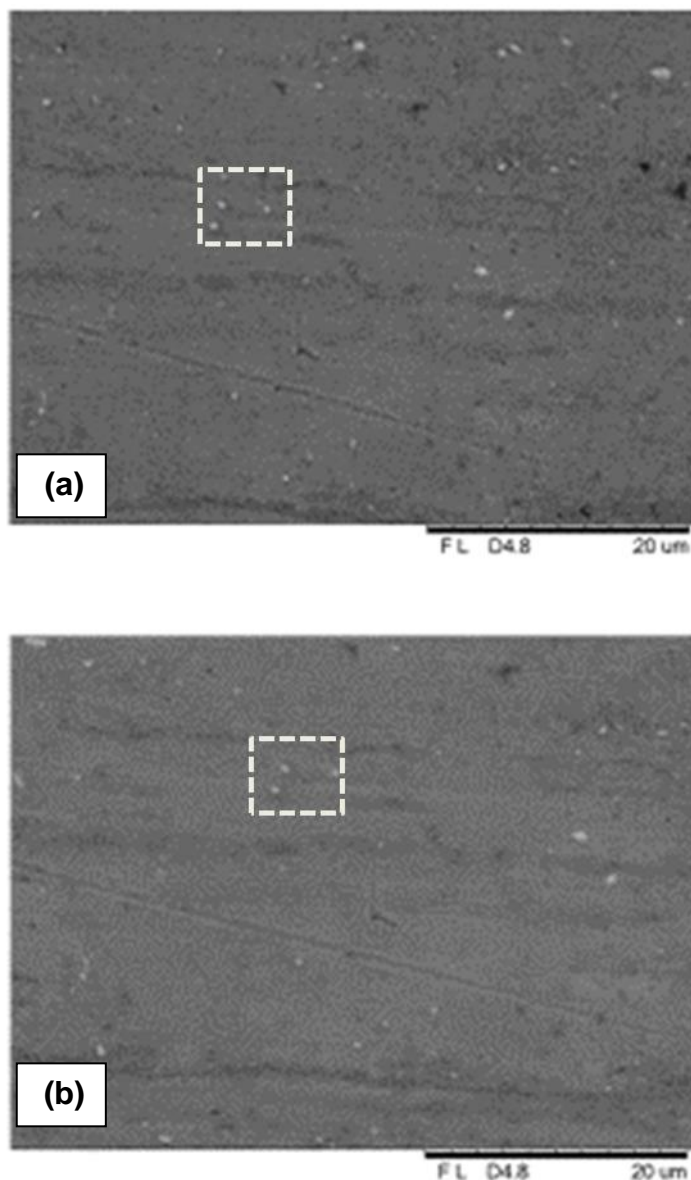
Figura 29 - Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 com tratamento Sol-Gel. Aceleração de 2 kV.



Fonte: Autor da tese.

Com o propósito de caracterizar a superfície da liga AA2024-T3 Clad após o tratamento Sol-Gel modificado com Cério (Sol-Gel/Ce) foi efetuada análise da superfície por MEV. A Figura 30 apresenta micrografias eletrônicas de varredura, antes (a) e após (b) o tratamento Sol-Gel/Ce.

Figura 30 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 Clad (a) sem e (b) com revestimento Sol-Gel/Ce. Aceleração de 15 kV.

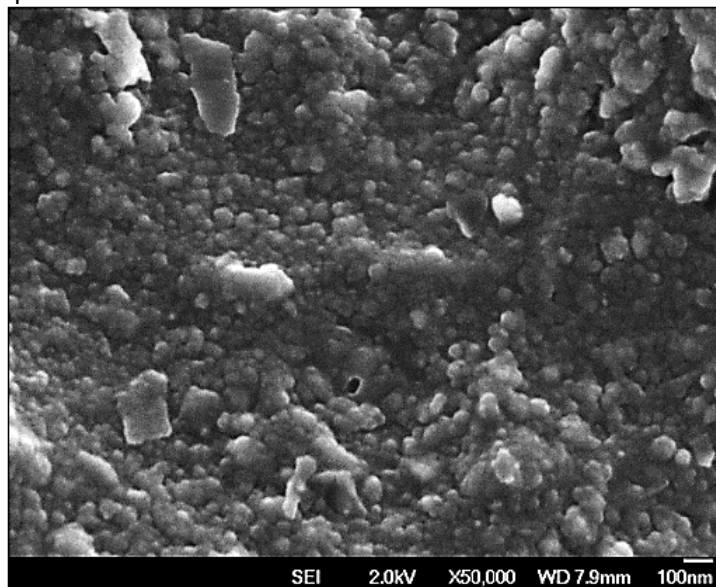


Fonte: Autor da tese.

Não são notadas modificações significativas da superfície em baixas magnificações, em relação à liga sem tratamento. Isto se deve à baixa espessura e transparência do filme formado. Todavia, em maiores magnificações, as diferenças entre as superfícies como recebida e com revestimento Sol-Gel modificado com Ce são observadas, conforme Figura 31. A superfície da amostra após o tratamento Sol-Gel/Ce fica recoberta por partículas que possuem formato esférico, e em sua maioria, de tamanho inferior a 100 nm. É importante observar que a superfície da região analisada é totalmente recoberta. No entanto, a

amostra tratada hidrotérmicamente em solução de nitrato de Cério, CeHT, também apresentou partículas com formato esférico, atribuídas à formação de pseudo-bohemita modificada com cério.

Figura 31 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários da liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.



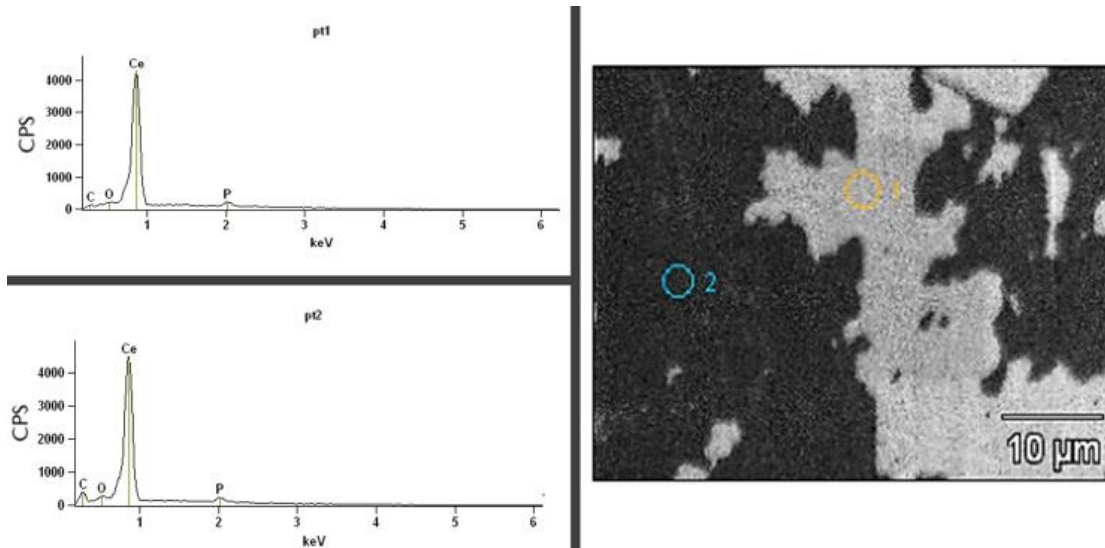
Fonte: Autor da tese.

Quando comparadas as duas superfícies, Sol-Gel e Sol-Gel/Ce, é possível notar que esta última apresentou estrutura mais compacta e com menos defeitos, quando comparada à CeHT, o que pode ser atribuído à presença do filme de siloxano envolvendo as partículas de pseudoboemita modificada com Cério. Com o intuito de avaliar a presença de cério nesta camada foi realizada análise semi-quantitativa por EDS, em duas acelerações, 5 kV e 15 kV, antes e após o tratamento, e os espectros são mostrados na Figura 32. A utilização da aceleração menor se fez necessário, pois com aceleração de 15 kV não foi detectado cério na superfície, enquanto que com 5 kV foi possível analisar a camada mais externa, a qual contém Ce. A Figura 32 mostra o espectro EDS da superfície da liga sem tratamento, onde fica evidenciado Al e O, enquanto na Figura 33 é identificado o pico de cério, indicando a presença deste elemento na camada do filme formado.

De forma a avaliar a interação da superfície resultante do tratamento Sol-Gel/Ce com as partículas intermetálicas presentes na superfície da liga estudada, os

mesmos pontos indicados na Figura 21 (partículas intermetálicas distribuídas na superfície), foram avaliados por EDS com aceleração de 15 kV.

Figura 32 – Imagem obtida por Micrografia eletrônica de varredura e espectro EDS da superfície da liga AA2024-T3 Clad tratada com revestimento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

Resultados da análise por EDS dos mesmos pontos após tratamento Sol-Gel/Ce são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – EDS (% em massa) dos elementos nas partículas na superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.

Ponto	Al-K	Si-K	Fe-K	Cu-K	Ce-L
P1	82,75	2,94	14,22	0,00	0,10
P2	92,88	0,70	6,37	0,00	0,05
P3	91,43	1,66	6,72	0,00	0,19
P4	88,86	1,74	9,31	0,02	0,06
P5	67,17	7,45	25,08	0,29	0,00

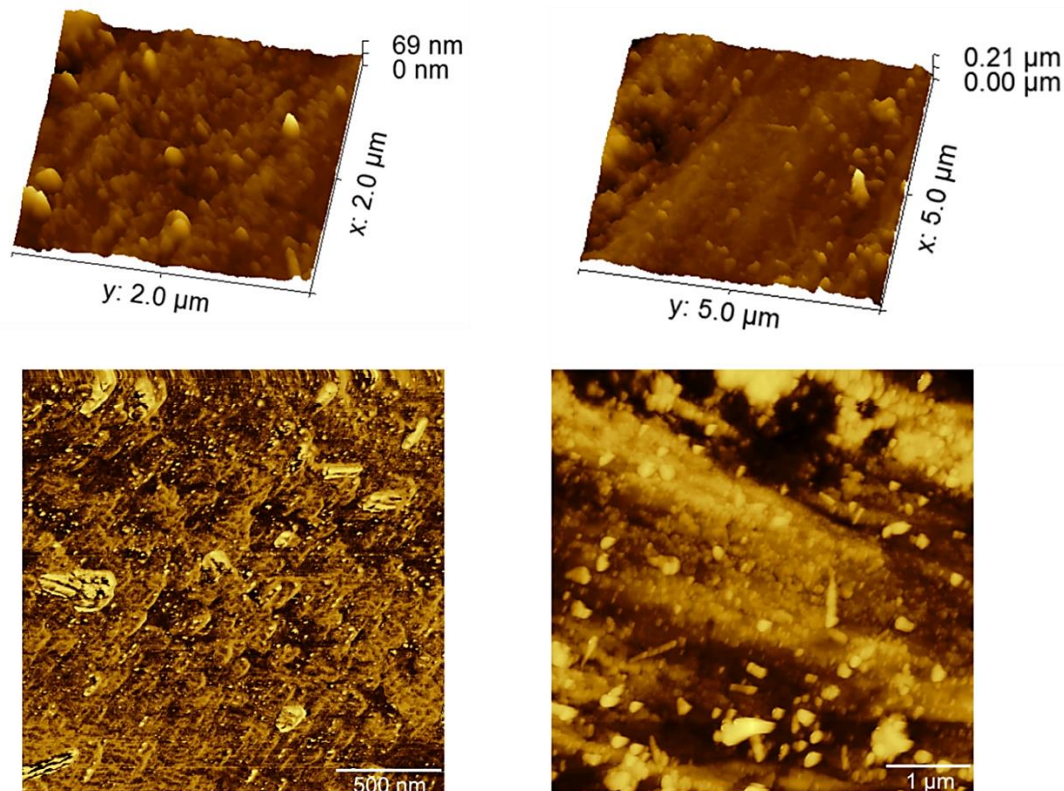
Fonte: Autor da tese.

5.3 Caracterização por microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica tem sido muito utilizada para comparação e avaliação de camadas de conversão (CAMPESTRINI; WESTING; ROOIJEN, 2000; HUGHES et al., 2004; JIANG et al., 2015a; RODOSEK et al., 2016; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018). Neste estudo, esta técnica também foi uma ferramenta utilizada. A Figura 33 mostra a superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento. Esta superfície serve como padrão de

referência para as alterações ocorridas nos processos de tratamento através de uma avaliação comparativa.

Figura 33 - Imagens de AFM da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.



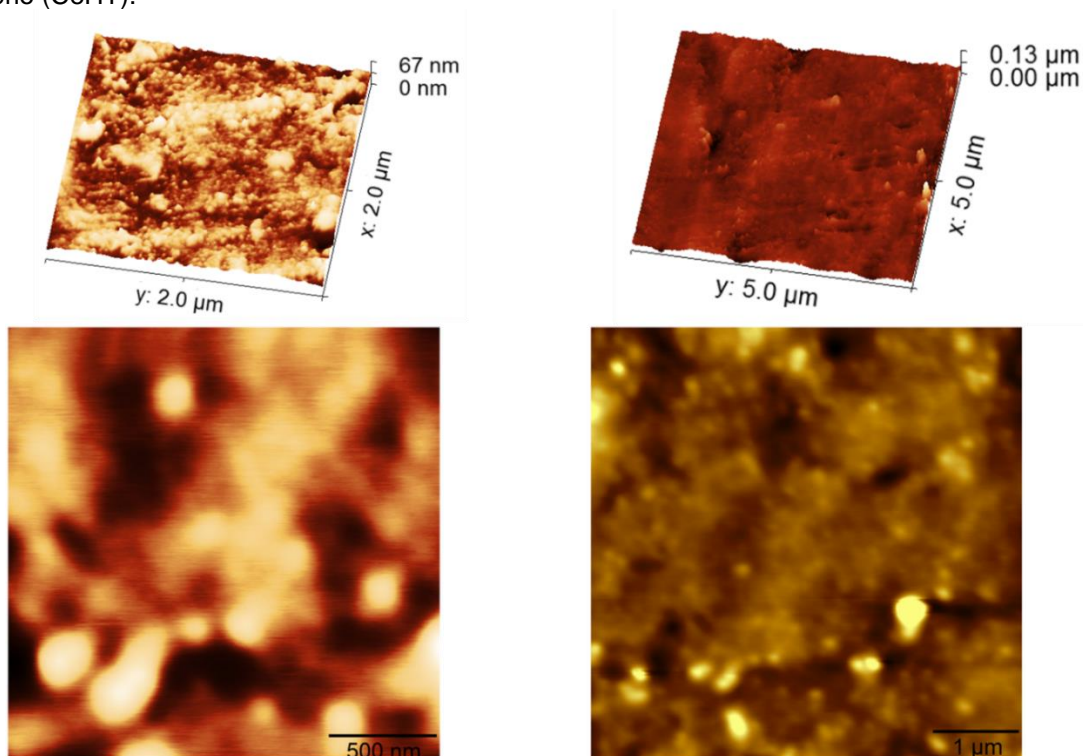
Fonte: Autor da tese.

Como discutido e observado na seção anterior, é possível verificar a morfologia irregular da superfície composta principalmente de óxidos e hidróxidos, principalmente de alumínio, e partículas intermetálicas. Estas partículas são salientes em relação à matriz e se distribuem ao longo da superfície. A topografia apresentada pela amostra está em acordo com a topografia típica observada em ligas de alumínio (CAMPESTRINI; WESTING; ROOIJEN, 2000; KLUMPP et al., 2019; RODOSEK et al., 2016).

É evidente a modificação da superfície pelo tratamento hidrotérmico CeHT, Figura 34. Nota-se que esta superfície é mais regular, e apresenta menor rugosidade, provavelmente pelo crescimento de oxi-hidróxido durante o tratamento a 70 °C. Além disso, algumas partículas intermetálicas são evidenciadas pelo cobrimento com precipitados insolúveis, provavelmente com

predominância de hidróxido de cério, conforme sugerido anteriormente. De fato, sobre estas partículas há formação de um produto branco e esférico. Como indicado nas imagens de MEV, a superfície da amostra após este tratamento em presença de composto de cério se apresentou recoberta por precipitados insolúveis, conforme já evidenciado em trabalho anterior (KLUMPP et al., 2019). Os resultados de AFM apoiaram, portanto, os de MEV.

Figura 34 - AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério (CeHT).

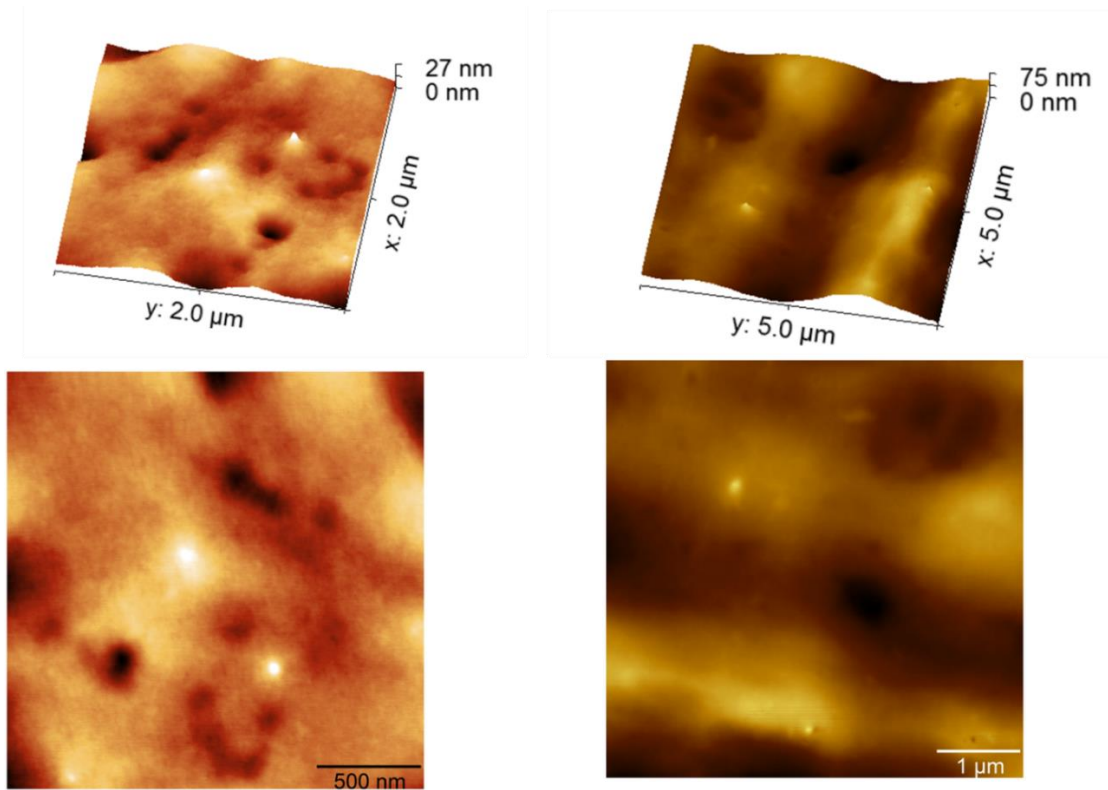


Fonte: Autor da tese.

A morfologia da superfície após tratamento Sol-Gel é mostrada na Figura 35. Assim como observado anteriormente por MEV, é possível notar o recobrimento da superfície por um filme. O recobrimento da superfície pelo filme de Sol-Gel a partir dos precursores base silano é praticamente total, porém, são observados defeitos no filme formado. O aspecto da morfologia e diminuição da rugosidade está de acordo com o esperado para a topografia de um filme de silano, segundo resultados relatados na literatura (JIANG et al., 2015a; RODOSEK et al., 2016; YASAKAU et al., 2014). Os defeitos indicados por pontos escuros não são facilmente identificados nas imagens por MEV. Estes resultados apontam para a

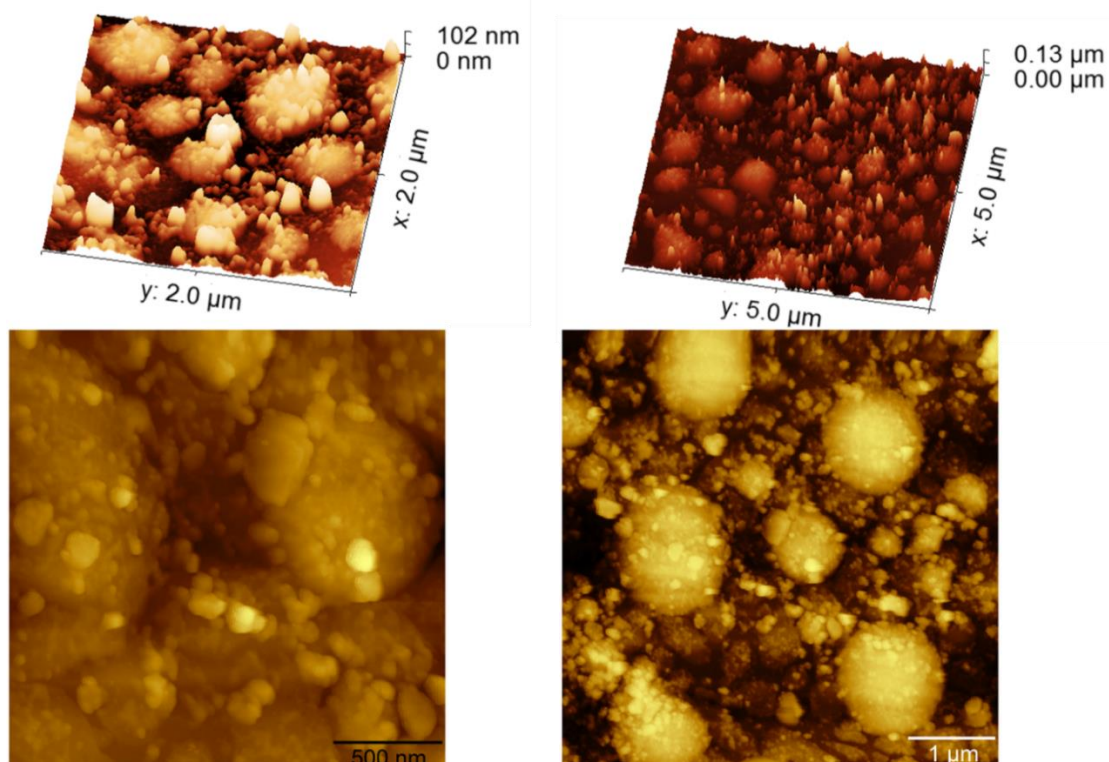
importância do uso de técnicas mais sensíveis na caracterização da morfologia da superfície da liga resultante dos tratamentos testados neste estudo.

Figura 35 - Imagens de AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel.



Fonte: Autor da tese.

Figura 36 - Imagens por AFM da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

A Figura 36 mostra a superfície correspondente ao tratamento Sol-Gel/Ce. Nota-se nesta figura que as maiores modificações da superfície em relação à superfície sem tratamento estão relacionadas com este tratamento. São observadas grande quantidade de estruturas nodulares (semi-esféricas) com diâmetros de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Segundo as imagens obtidas por MEV estas estruturas nodulares indicavam diâmetros da ordem de 100 nm . Todavia, por AFM foi possível identificar que as estruturas de maior dimensão, as quais recobrem grande parte da superfície da liga, possuem em suas superfícies estruturas nodulares de menor dimensão, além de serem observados nódulos nos intervalos entre as grandes estruturas nodulares. Aparentemente, o Sol-Gel favorece a aglutinação de nanoestruturas resultando em formações de estruturas de maiores diâmetros, embora com altura de aproximadamente 100 nm . Como sugerido, as nanoestruturas nodulares devem estar envoltas no filme de sol/gel, o qual aglomera estas partículas.

A superfície com tratamento Sol-Gel/Ce apresentou estrutura mais compacta, em relação aos demais tratamentos, e defeitos na camada não são facilmente

identificados, embora esta camada deva conter porosidades entre os nódulos, as quais devem permitir o acesso, embora dificultado, do meio corrosivo ao substrato. Aparentemente, este tratamento combina os efeitos do tratamento hidrotérmico com os do revestimento de Sol-Gel, ao aglutinar os oxi-hidróxidos formados permitindo uma cobertura ampla da superfície.

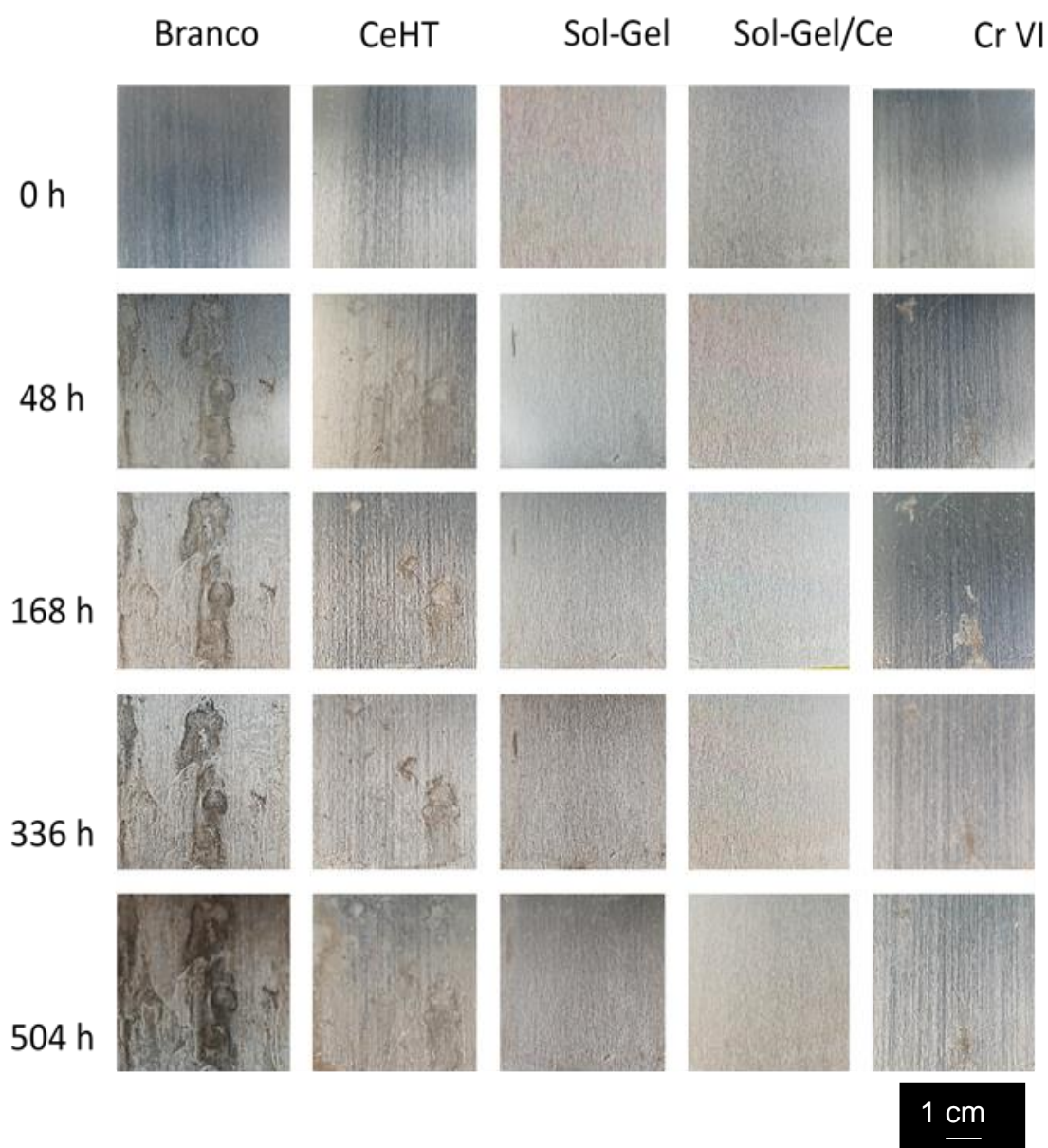
5.4 Ensaio de Névoa Salina Neutro (ASTM B-117)

A literatura tem reportado sucesso na utilização deste ensaio para avaliação de camadas de conversão (CAPELOSSI et al., 2014; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; LAKSHMI et al., 2014; MORETO et al., 2012; XIAO et al., 2010; YOGANANDAN; PRADEEP PREMKUMAR; BALARAJU, 2015). Neste estudo, este ensaio foi utilizado para seleção de parâmetros de tratamentos efetivos contra a corrosão, e também, após a seleção das condições de tratamento com maior potencialidade. É de fundamental importância, também que a superfície resultante do tratamento selecionado seja comparada com aquela após tratamento de conversão com cromo hexavalente (CrVI), tratamento que pretende substituir, e com a superfície sem tratamento (Branco). Além disso, devem ser comparados os efeitos dos tratamentos Sol-Gel não modificado com cério (Sol-Gel), e do tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério (CeHT), com o objetivo de avaliar as contribuições individuais destes tratamentos separadamente.

As macrografias da superfície das amostras ensaiadas após vários tempos de exposição a névoa salina, até 504 h, são mostradas na Figura 37. É possível notar que todos os tratamentos testados tiveram alguma contribuição no aumento da resistência à corrosão da superfície, em relação àquela sem tratamento. As superfícies com os tratamentos CeHT e Sol-Gel mostraram alguns sinais de corrosão já após 48 h de ensaio, os quais se intensificaram com o tempo de exposição, particularmente no caso do tratamento CeHT, sendo observada a presença de manchas e pites no decorrer do ensaio. Embora a amostra com o tratamento o Sol-Gel tenha apresentado desempenho superior ao tratamento CeHT, foi notado leve manchamento e formação de pites em sua superfície. A

superfície com o tratamento proposto por este trabalho, Sol-Gel/Ce, todavia manteve-se sem manchas ou pites durante toda duração do ensaio. De fato, o desempenho desta superfície foi superior quando comparado ao da amostra tratada com cromo hexavalente. No caso deste último tratamento, a superfície não apresentou formação de pites, mas algumas manchas eram observadas após 48h, porém estas diminuíram de tamanho entre 168 e 504 h, provavelmente pelo efeito de autorreparação.

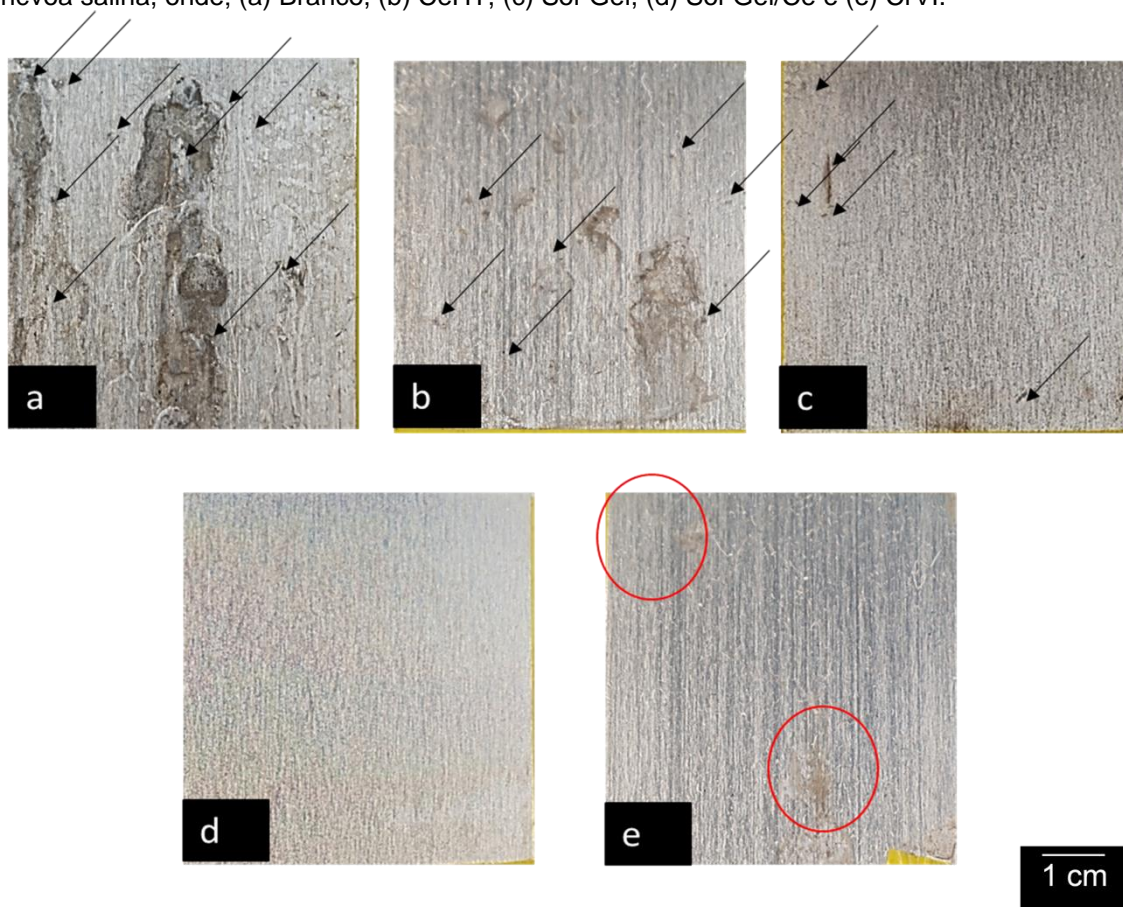
Figura 37 – Evolução da superfície com o tempo de exposição ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117).



Fonte: Autor da tese.

O desempenho da superfície após tratamento contra a corrosão e o ensaio de névoa salina foi avaliado segundo os critérios de aceitação das normas MIL-C-8 E1706, que indica o critério de avaliação da indústria aeronáutica como total isenção de produtos de corrosão após exposição por 336 h em ensaio de névoa salina, e MIL-C-5541 cujo critério é de no máximo 5 pites/cm². A Figura 38 mostra o aspecto das superfícies após 336 h de ensaio. Nela estão indicados por setas os pites formados.

Figura 38 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova após 336 h de exposição a ensaio de névoa salina, onde; (a) Branco, (b) CeHT, (c) Sol-Gel, (d) Sol-Gel/Ce e (e) CrVI.

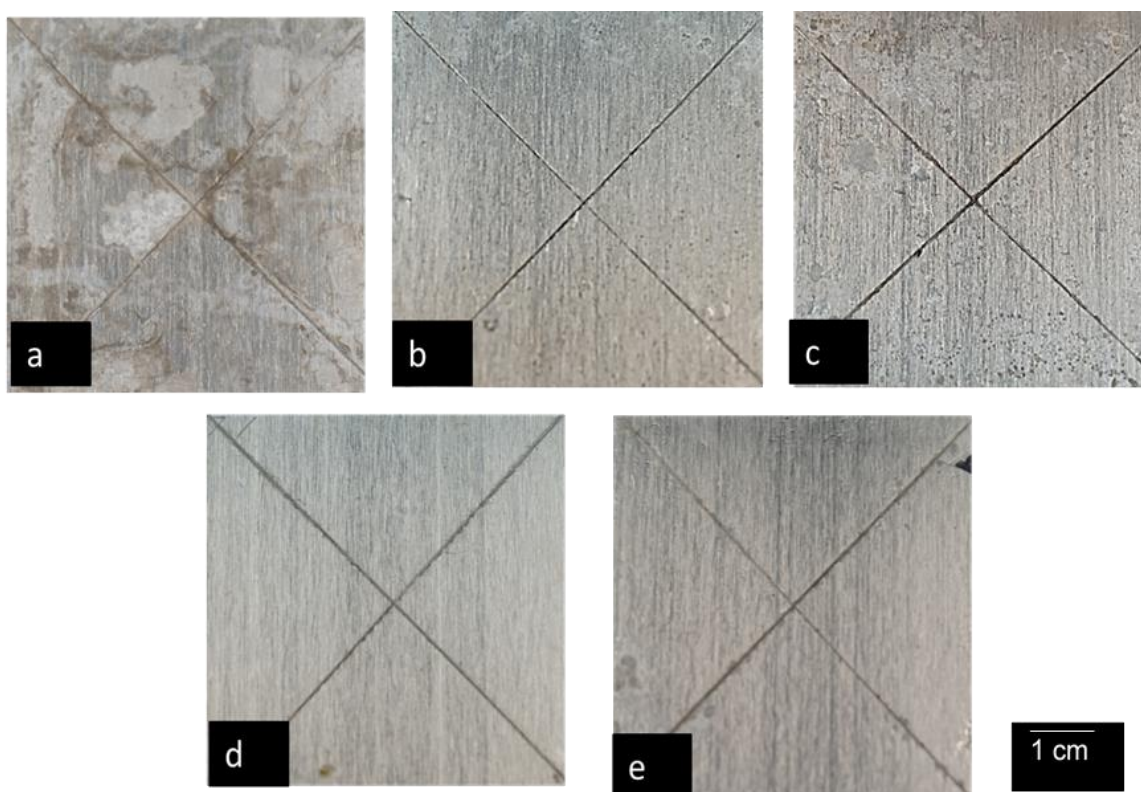


Fonte: Autor da tese

Na Figura 39 são mostrados os resultados das superfícies com os tratamentos testados seguido por aplicação de verniz e de risco em “X” e, exposição por 336 h a ensaio de névoa salina. De forma similar às amostras ensaiadas sem aplicação de verniz, todos os tratamentos resultaram em melhora do desempenho frente à corrosão da liga testada. Manchas provenientes de

corrosão foram observados na amostra sem tratamento e com verniz aplicado, Figura 39 (a). Manchas provenientes de corrosão foram também visíveis nas amostras com os tratamentos CeHT e Sol-Gel, Figuras 39(b) e (c). Todavia, o aspecto da superfície com os tratamentos Sol-Gel/Ce e CrVI foi mantido intacto, Figuras 39(d) e (e). Estes resultados mostram comportamento de proteção contra a corrosão comparável para os tratamentos Sol-Gel/Ce e CrVI.

Figura 39 - Aspecto dos corpos-de-prova com revestimento de verniz cujas superfícies foram recobertas nas condições sem e com tratamentos, sendo em seguida expostas a 336 h de ensaio de névoa salina; (a) sem tratamento e com tratamentos (b) CeHT, (c) Sol-Gel, (d) Sol-Gel/Ce, (e) CrVI.



Fonte: Autor da tese.

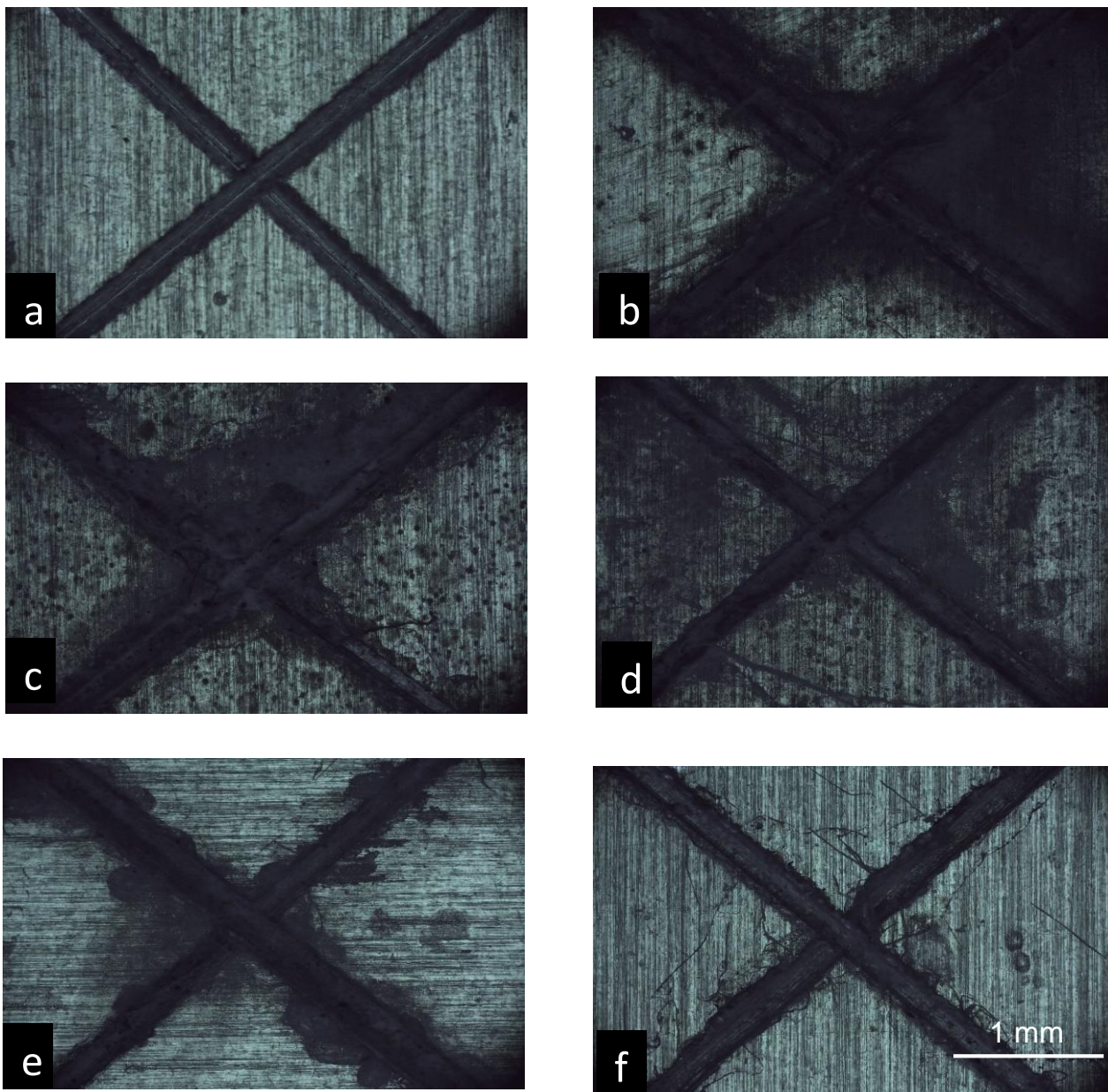
As regiões dos riscos foram avaliadas por microscopia óptica, conforme mostra a Figura 40, sendo possível notar as alterações sofridas na área sem recobrimento após 336 h de exposição ao ensaio de névoa salina. A Figura 40 (a) apresenta uma amostra recém pintada antes de ser ensaiada, a qual servirá de padrão de comparação para as modificações ocorridas pelo ensaio. A Figura 40(b) mostra a superfície sem tratamento e com revestimento de verniz após 336

h de ensaio, na qual é possível ver produtos de corrosão depositados sobre o risco, bem como a presença de pites nas regiões vizinhas ao risco. A Figura 40 (c) apresenta o aspecto da superfície com o tratamento CeHT após o ensaio (336 h), a qual mostra que além do produto de corrosão na área descoberta, ocorre grande quantidade de pites pequenos e bem distribuídos no entorno do risco. Desempenho semelhante foi observado para a amostra com tratamento Sol-Gel, porém os pites aparentaram maior tamanho e menor densidade. A amostra com o tratamento CrVI, Figura 40 (e), apresentou bom desempenho frente à corrosão, porém, aparentemente ocorreu leve delaminação do revestimento na região vizinha ao risco, não sendo identificados pites.

Os resultados mostram que o tratamento com CrVI resultou em melhoria da resistência à corrosão por pites (comparar Figuras 40 (a),(b), (c) e (d), e (e)). A delaminação indicada na amostra com tratamento CrVI sugere, todavia, elevada atividade eletroquímica na região do risco. A superfície com o tratamento Sol-Gel/Ce, Figura 40 (f) foi a que apresentou o melhor desempenho frente a corrosão entre as testadas. Nesta amostra não ocorreu ataque significativo ou delaminação nas regiões do entorno do risco. As áreas expostas foram recobertas com uma camada de óxidos estáveis e compactos. Estes óxidos retardam as reações anódicas ao dificultar o acesso do meio ao substrato. Este resultado sugere que o tratamento Sol-Gel/Ce além de atuar nas regiões intactas do filme, também atua protegendo as regiões de defeitos no filme, uma vez que a superfície se manteve protegida mesmo após sofrer defeito mecânico. Aparentemente, a camada formada atua nestas regiões por mecanismo de autorreparação.

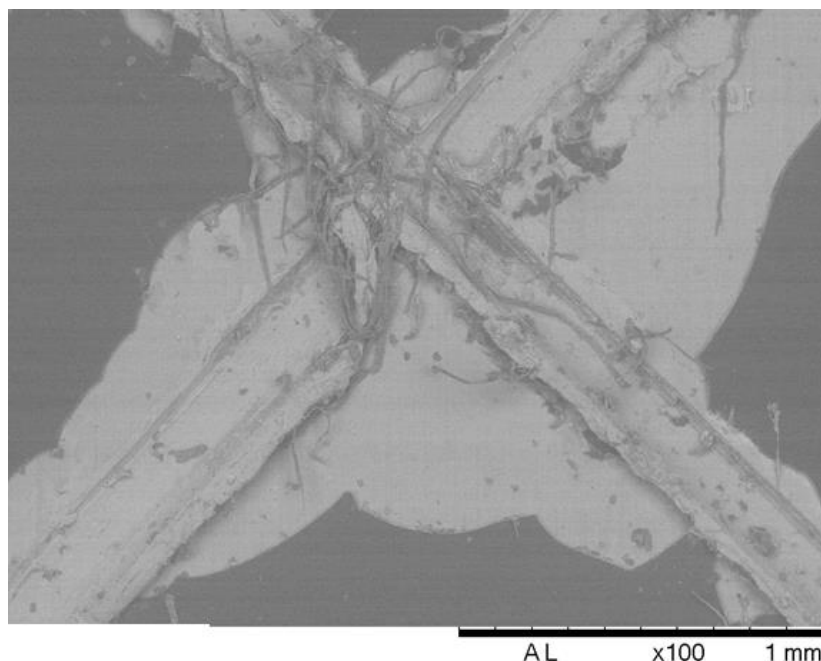
A Figura 41 mostra a ampliação da região do risco na amostra com tratamento Sol-Gel/Ce, após ensaio de névoa salina por 336 h. Nela é possível notar a formação de uma camada, fina e compacta sobre a região do risco, apresentando uma coloração mais clara na micrografia.

Figura 40 – Morfologia da região do risco de amostras com verniz e risco, onde: (a) amostra antes do ensaio de névoa salina, (b) amostra sem tratamento, (c) com tratamento CeHT, (d) com tratamento Sol-Gel, (e) com tratamento CrVI, e (f) com tratamento Sol-Gel/Ce, todas após 336 h de ensaio de névoa salina.



Fonte: Autor da tese.

Figura 41 – Micrografia (MEV) da região do corte da amostra da liga AA 2024 T3 Clad tratada com Sol-Gel/Ce, após exposição ao ensaio de névoa salina por 336 h.

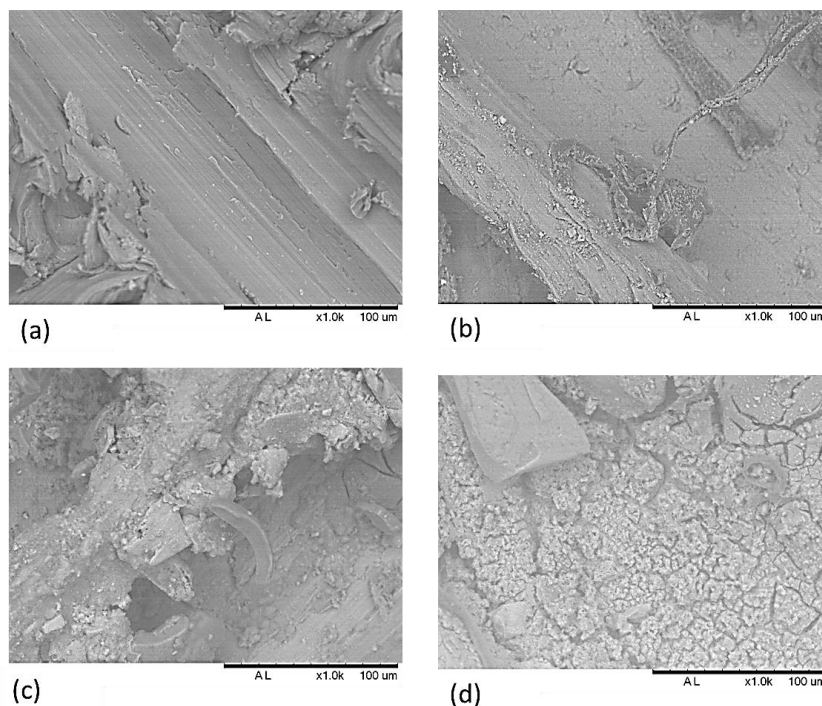


Fonte: Autor da tese.

A Figura 42 apresenta as mesmas regiões apresentadas na Figura 40, porém em maior magnificação para evidenciar as modificações ocorridas nesta região durante o ensaio de névoa salina por 336 h. A Figura 42 (a) mostra a região do corte da amostra recoberta com o verniz, antes do ensaio de névoa salina, sendo possível observar a ausência de produtos de corrosão. Esta micrografia serve para indicar as modificações ocorridas durante o ensaio de névoa salina. A Figura 42 (c) apresenta a região da amostra sem tratamento após 336 h de ensaio onde é possível notar produtos de corrosão por toda a superfície. No caso das amostras com tratamento Sol-Gel/Ce (b) e e tratamento com CrVI (d), ensaiadas por 336 h, os produtos de corrosão são mais uniformes e a área vizinha ao risco mantem-se bem preservada. No caso do tratamento com CrVI, a estrutura da camada formada apresenta aspecto de “lama seca”, o que é característico de camadas de cromato. A Figura 42(b), que apresenta a região do corte da amostra Sol-Gel/Ce após a exposição ao ensaio apresenta uma camada muito fina e compacta, no entanto ela é suficiente para retardar as reações de corrosão e, com isso, apresentar o melhor desempenho anticorrosivo entre os tratamentos testados neste estudo.

Os resultados mostraram que o tratamento em solução com íons de cério causou aumento da resistência à corrosão em relação às amostras sem tratamento. Isto mostra que há interação entre os íons de cério e a superfície da liga de alumínio, constituída por oxi-hidróxidos, com a incorporação de Ce na superfície. O cério é incorporado durante o tratamento e mantido na estrutura da camada superficial mesmo após remoção do meio. O tratamento Sol-Gel resultou em camada com efeito barreira que causou aumento na resistência à corrosão da liga. No entanto, ficou evidente, dos resultados obtidos, que os revestimentos resultantes dos tratamentos CeHT e Sol-Gel, por si só, não proporcionam proteção suficiente contra o ambiente corrosivo. Os tratamentos que apresentaram superfícies com alto desempenho frente a corrosão foram os realizados em solução com CrVI, este já reconhecido e comercialmente difundido, e o Sol-Gel/Ce, que foi desenvolvido neste estudo. Esses dois tratamentos apresentaram superfícies com desempenhos frente à corrosão comparáveis no ensaio de névoa salina. Ambos resistiram a 504 h de ensaio e apenas o Sol-Gel?Ce sem sinais de corrosão.

Figura 42 - Morfologia da região do risco no verniz, antes e após ensaio de névoa salina, onde: (a) antes da exposição ao ensaio, (b) amostra sem tratamento após ensaio, (c) com tratamento Sol-Gel/Ce após ensaio e (d) com tratamento CrVI após ensaio.



Fonte: Autor da tese.

5.5 Caracterização da tensão superficial e ângulo de contato das superfícies

Apontada por diversos autores como meio de reforçar a proteção à corrosão (HU et al., 2007; OOIJ et al., 2005; WU et al., 2010), o mecanismo pelo qual a hidrofobicidade reforça a proteção à corrosão parte do princípio que os revestimentos atuam como barreira parcial entre o meio e o substrato e, dessa forma, dificultam o contato entre o eletrólito e a superfície metálica. Caso haja efeito barreira, a formação de pilhas galvânicas seria dificultada e, conseqüentemente, as reações de corrosão, seriam impedidas (OOIJ et al., 2005; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; WU et al., 2010). A Tabela 16 mostra os valores de tensão superficial (mN/m) e ângulo de contato ($^{\circ}$) para as superfícies sem tratamento (Branco) e com vários tratamentos testados.

Tabela 16 - Valores de tensão superficial e ângulo de contato para as superfícies, sem tratamento e com os tratamentos testados.

Tratamento	Tensão Superficial (mN/m)	Ângulo de Contato θ ($^{\circ}$)
Sem tratamento (Branco)	62,54	85,91
CeHT	71,61	61,24
Sol-Gel	57,36	89,29
Sol-Gel/Ce	54,77	102,08

Fonte: Autor da tese.

A baixa hidrofobicidade da superfície sem tratamento, ou Branco (desengraxe por solvente orgânico) é notada, com ângulo de contato de $85,91^{\circ}$. Após a amostra passar por tratamento hidrotérmico em solução com nitrato de cério, e a molhabilidade da superfície aumenta. Isto é indicado no valor de ângulo de contato, $61,24^{\circ}$, o que mostra hidrofiliabilidade da superfície com este tratamento. De fato, o favorecimento da formação de uma camada de oxi-hidróxido por tratamento hidrotérmico deve promover a ligação dos grupos hidroxila da camada com a água (molécula polar).

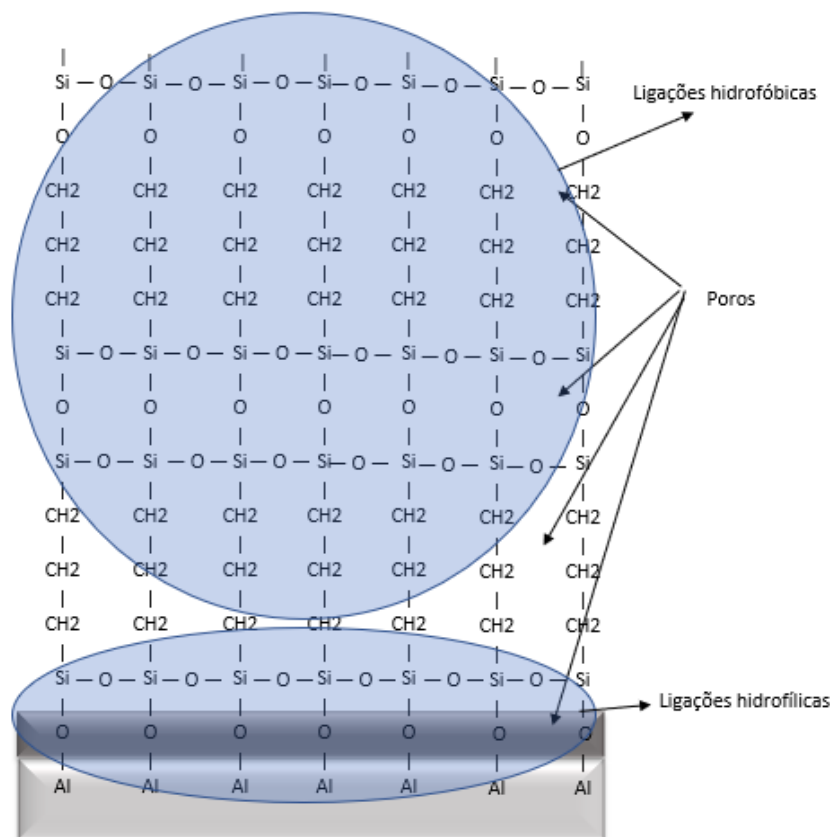
É conhecido que superfícies que apresentam ângulo de contato com a água superiores a 90° são hidrofóbicas. (CHEN et al., 2015). Com base nisto, pode-se supor que a superfície com tratamento Sol-Gel apresenta, conforme esperado,

ângulo de contato superior ao da superfície com o tratamento CeHT, e menor tensão superficial, o que indica uma superfície mais hidrofóbica em relação às amostras sem tratamento ou com tratamento CeHT. Este resultado está de acordo com o esperado para um filme bis-silano. A literatura tem apresentado para estes filmes, depositados sobre alumínio, ângulos de contato em torno de 90° (OOIJ et al., 2005).

É importante notar que a dopagem do filme Sol-Gel (silano) com cério resultou em maior ângulo de contato e, conseqüentemente, menor tensão superficial em relação ao tratamento Sol-Gel sem cério. O aumento significativo do ângulo de contato pela adição de cério ao Sol-Gel, mostra que a modificação da camada pela presença do cério promove a formação de uma superfície mais hidrofóbica e de maior resistência à corrosão, o que está de acordo com os resultados apresentados anteriormente. A hidrofobicidade de um filme Sol-Gel é baseada em precursores bis-silano e, no caso do tratamento Sol-Gel/Ce, se dá pelo fato de as ligações do tipo Si-O-Si serem estáveis e possuírem carácter hidrofóbico. No entanto, as ligações do tipo Al-O-Si são altamente hidrofílicas (CHILD; VAN OOIJ, 1999; OOIJ et al., 2005). Essas ligações são representadas esquematicamente na Figura 43.

Defeitos na reticulação do filme, caminhos por entre os poros e regiões sem cobertura podem permitir a penetração do eletrólito e expor o substrato ao meio corrosivo. Com base nos resultados obtidos, é sugerido que o tratamento em solução Sol-Gel com adição de cério resulta em uma camada menos defeituosa, que dificulta a penetração do meio, e, mesmo quando ocorre a permeação do meio pelos defeitos na camada, o cério incorporado na camada Sol-Gel atua protegendo estas regiões pela precipitação de produtos insolúveis os quais dificultam as reações que são inicialmente ativadas na superfície exposta.

Figura 43 – Representação esquemática do filme Sol-Gel baseado em precursores bis-silano.



Fonte: Autor da tese.

Palomino et al. (PALOMINO et al., 2008, 2009) estudaram um sistema de bicamada à base de silano e propuseram que o aumento da hidrofobicidade da superfície ocorre devido a presença de íons cério ocasionando aumento de ligações cruzadas da camada de silano, durante a etapa de polimerização. O aumento de ligações cruzadas será abordado posteriormente pela técnica de XPS. É possível que a adição de cério à solução de Sol-Gel favoreça o processo de "cross-linking" passando a formar, junto ao filme de siloxano, ligações do tipo Ce-Si e Ce-O, as quais atuam de modo a diminuir a mobilidade/permeabilidade da água no filme.

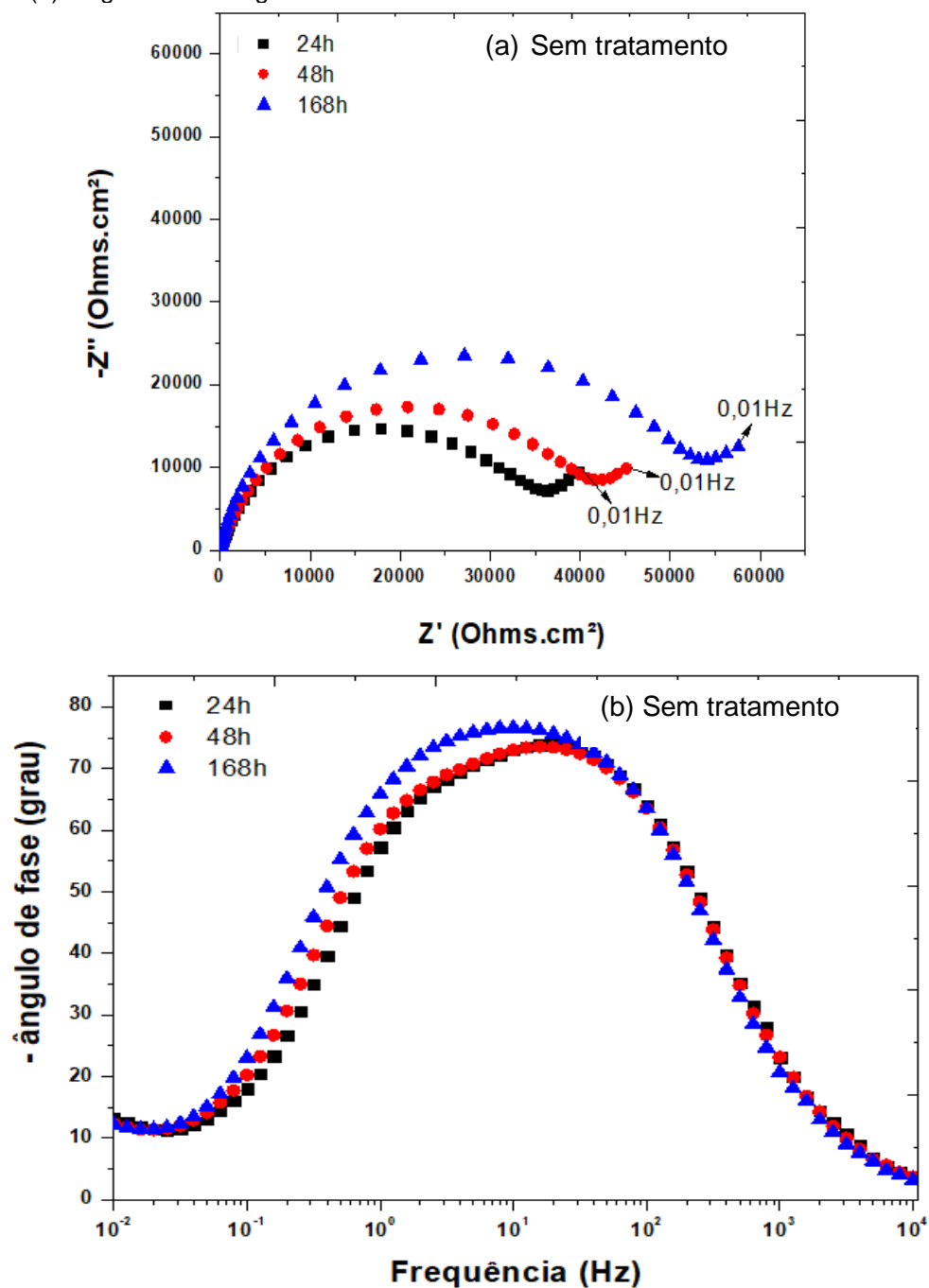
5.6 Caracterização da superfície por técnicas eletroquímicas

5.6.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Diagramas de Nyquist para a superfície sem tratamento (Branco) são mostrados na Figura 44 (a) ao longo do tempo de exposição à solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (24, 48 e 168 h). Duas constantes de tempo são identificadas para todos os tempos de exposição. A primeira constante, a frequências médias, é relacionada ao filme presente na superfície da liga composto de óxido/hidróxido e, no caso de algum tratamento realizado, também à camada formada pelo tratamento. O filme, ao ser permeado pelo meio corrosivo, têm suas propriedades modificadas. A segunda constante de tempo é associada ou a processos de transferência de carga e carregamento da dupla camada elétrica que ocorrem na base dos defeitos, ou seja, no substrato exposto ao meio, ou a processos de corrosão controlados por difusão.

A Figura 44 (a) mostra aumento da impedância com o tempo de ensaio, entre 24 e 168 h, bem como aumento da capacitância relacionada com a primeira constante de tempo, Figura 44 (b), o que sugere crescimento do filme de oxi-hidróxido e hidratação das camadas mais externas deste filme e, conseqüentemente, aumento da sua resistência e capacitância.

.Figura 44 - Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento durante imersão em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.



Fonte: Autor da tese.

É observado dos resultados de EIE para a amostra sem tratamento que o contato da superfície da liga com o meio aquoso naturalmente aerado resulta no crescimento do filme de oxi-hidróxido em partes da superfície, apesar do ataque corrosivo localizado nas regiões mais frágeis pelos íons Cl⁻ no meio. A evolução

do comportamento eletroquímico da superfície da liga AA2024-T3 Clad após tratamento CeHT foi também monitorada por EIE em função do tempo de ensaio e alguns resultados são mostrados na Figura 45.

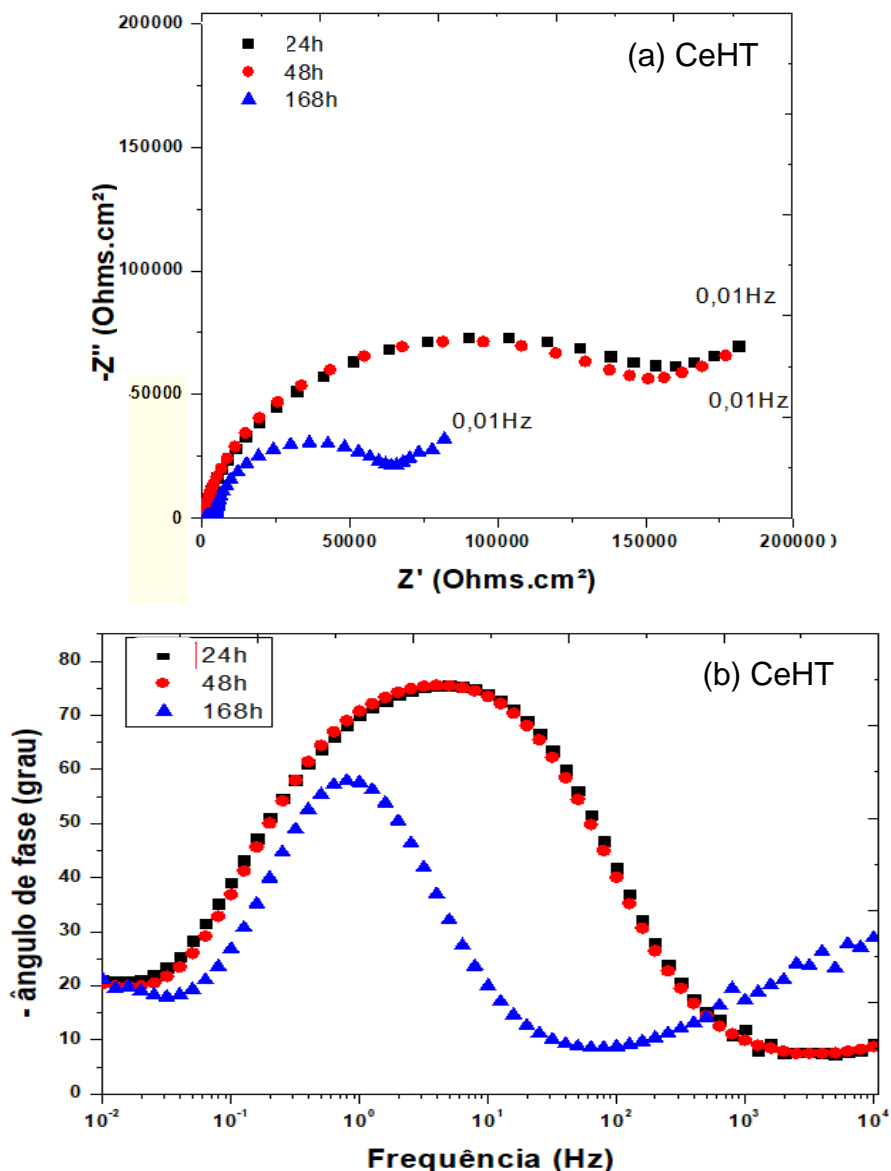


Figura 45 - Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento CeHT durante imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.

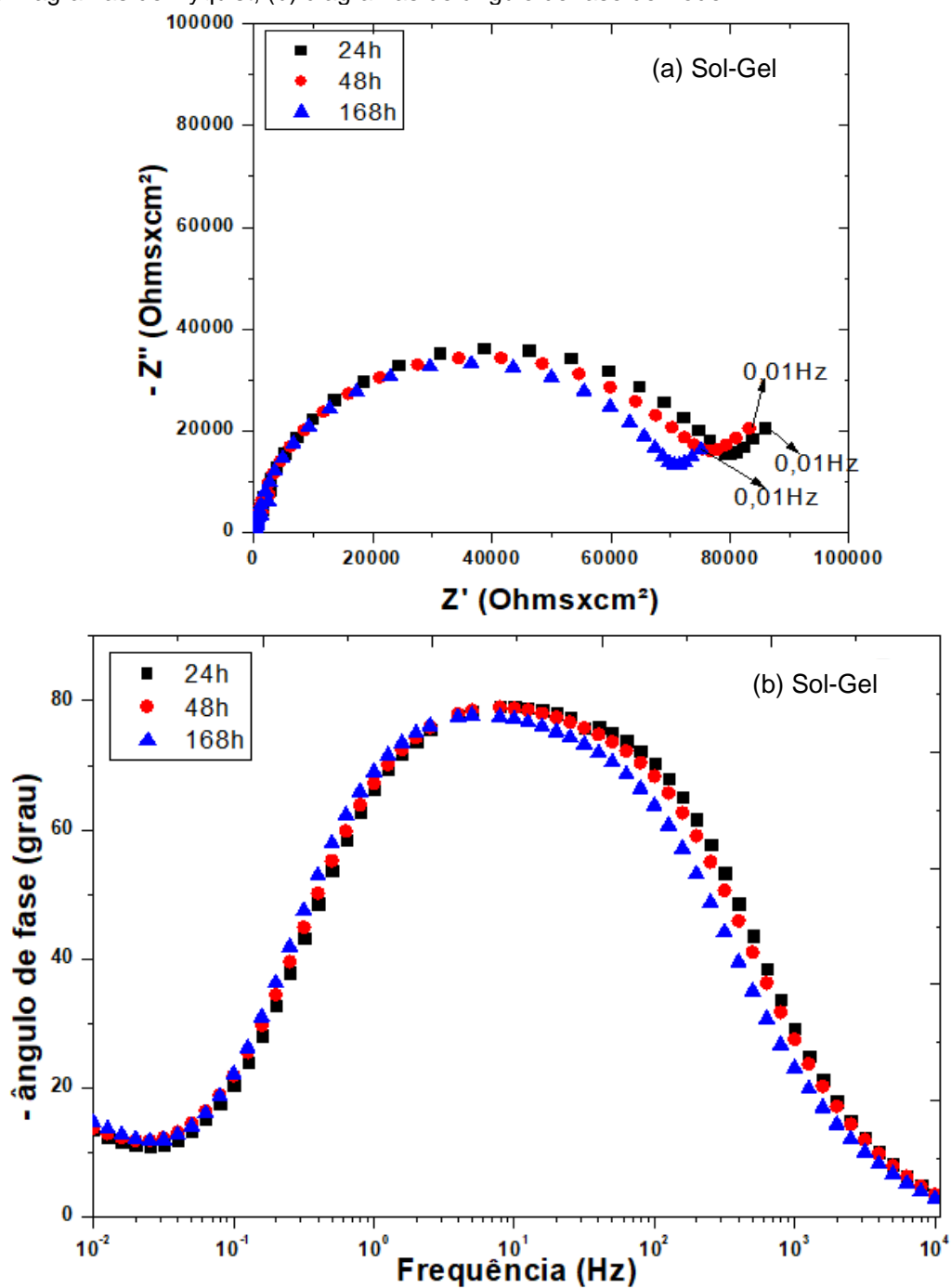
Fonte: Autor da tese.

Nesta condição de tratamento (CeHT) ocorreu diminuição da impedância com o tempo de exposição ao meio, particularmente entre 48 e 168 h, Figura 45(a), mostrando intensa degradação do filme na superfície neste período,

acompanhado pelo estreitamento do pico de ângulo de fase que indica ausência de interação entre filme formado pelo tratamento e oxi-hidróxido naturalmente formado na superfície, Figura 45(b). Vale ressaltar que as impedâncias correspondentes a 24 e 48 h correspondentes ao tratamento CeHT eram cerca de cinco vezes superiores às associadas com a superfície sem tratamento para os mesmos períodos, mas após 168 h de ensaio, os valores de impedância de ambas as superfícies se tornaram próximas devido à degradação do filme. É importante salientar que o filme que se forma pelo tratamento hidrotérmico é hidratado e apresenta grande quantidade de defeitos/porosidade (Figuras 26 e 35) permitindo a penetração do meio aquoso e ataque localizado o que explica a degradação do filme na superfície. A tendência ao ataque desta superfície foi indicada por ensaio de névoa salina (Figuras 38 e 39). Os resultados de EIE portanto confirmam os de névoa salina e são explicados pelas características da superfície ao mostrar que não mantêm por longos períodos a proteção contra a corrosão desejável.

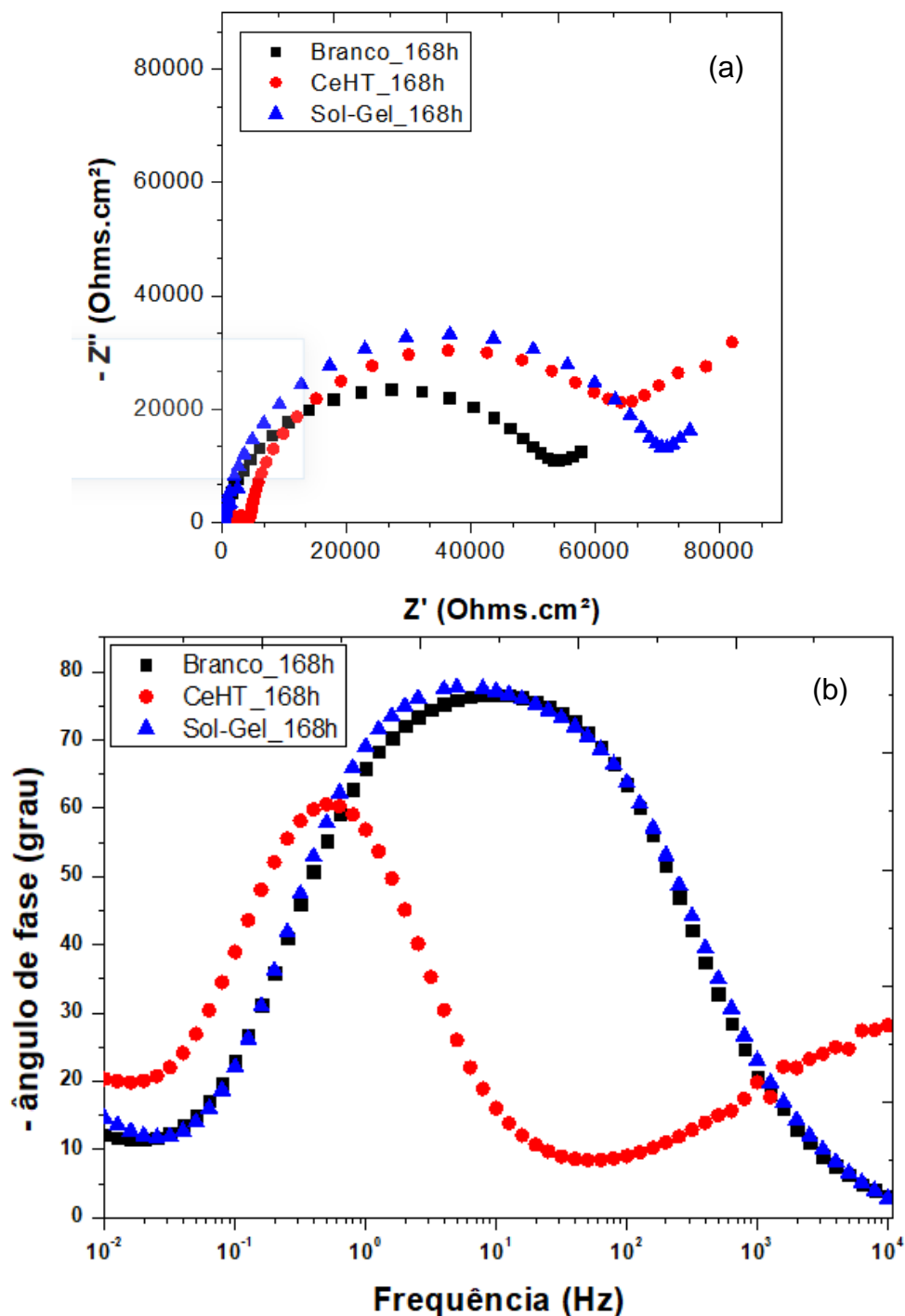
Os resultados de EIE relativos à superfície da liga com tratamento Sol-Gel são mostrados na Figura 46. Apesar dos valores de impedância indicados na Figura 46(a) serem intermediários entre os da superfície sem tratamento e com tratamento CeHT, para os tempos de 24 e 48 h, nota-se que a superfície é muito mais estável em relação às outras duas superfícies, observando-se apenas uma leve degradação desta com o tempo de ensaio. Este resultado mostra o efeito benéfico do filme de Sol-Gel na estabilidade da superfície e pode ser parcialmente explicado pela propriedade de hidrofobicidade do filme. Esta característica é comum aos filmes de Sol-Gel formados por precursores à base de silano (MRAD et al., 2018; OOIJ et al., 2005). É importante observar que o efeito barreira provido por este filme é insuficiente e, por isso, este tratamento é utilizado como pré-tratamento anterior ao processo de pintura. (OOIJ et al., 2005; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018).

Figura 46 – Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel, após 24, 48 e 168 h de imersão em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.



Fonte: Autor da tese.

Figura 47 - Resultados comparativos de EIE para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) e com os tratamentos CeHT e Sol-Gel após 168 h de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.



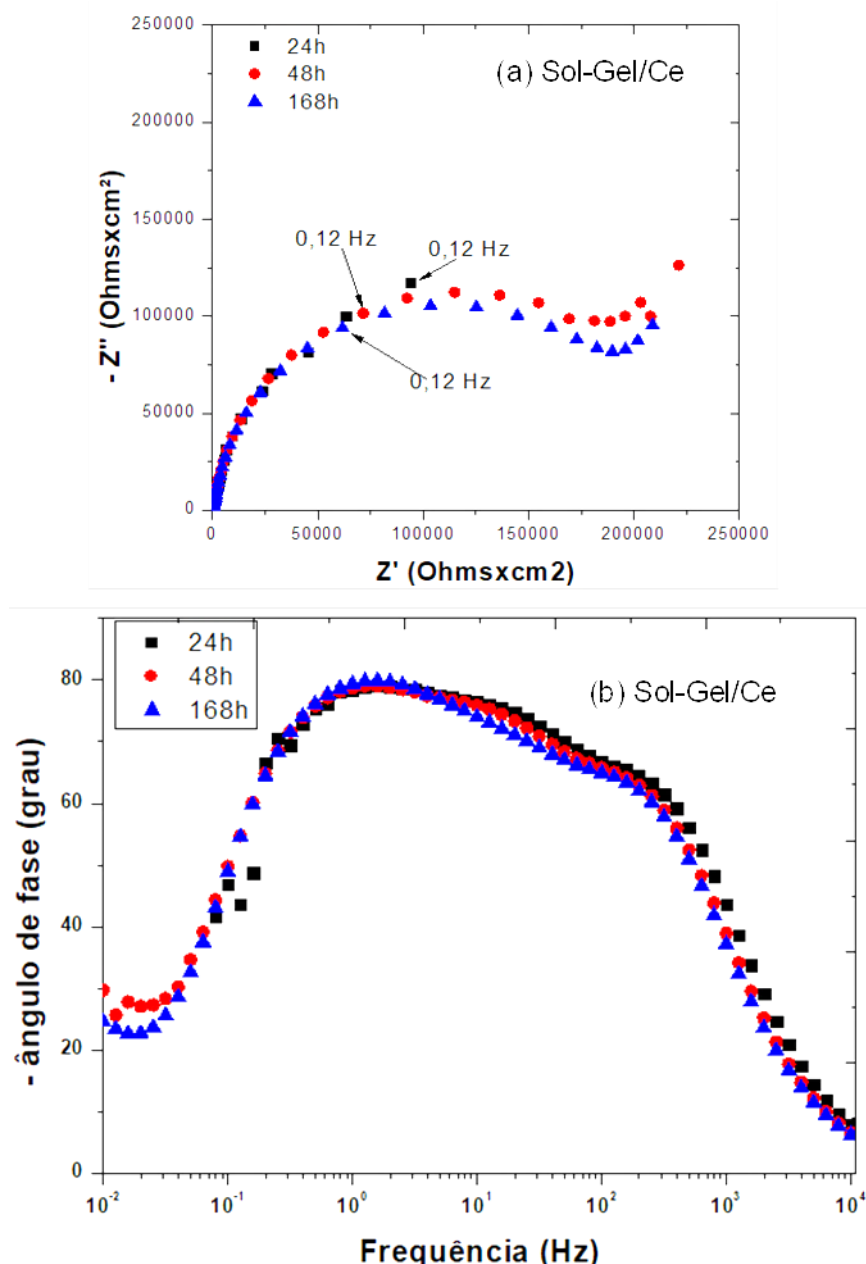
Fonte: Autor da tese.

A Figura 47 compara as três superfícies, sem tratamento e com os tratamentos CeHT e Sol-Gel, após 168 h de imersão na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com o objetivo de mostrar que após este período de exposição ao meio corrosivo as

três superfícies apresentam comportamentos eletroquímicos similares, com valores de impedância pouco superiores no caso das superfícies tratadas.

A evolução do comportamento eletroquímico da superfície da liga AA2024-T3 Clad com o tratamento Sol-Gel/Ce é mostrado na Figura 48 para os tempos de 24, 48 e 168 h em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.

Figura 48 – Resultados de EIE para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce, após 24, 48 e 168 h em solução 0,1 mol L⁻¹ NaCl. (a) Diagramas de Nyquist e (b) diagramas de ângulo de fase de Bode.



Fonte: Autor da tese.

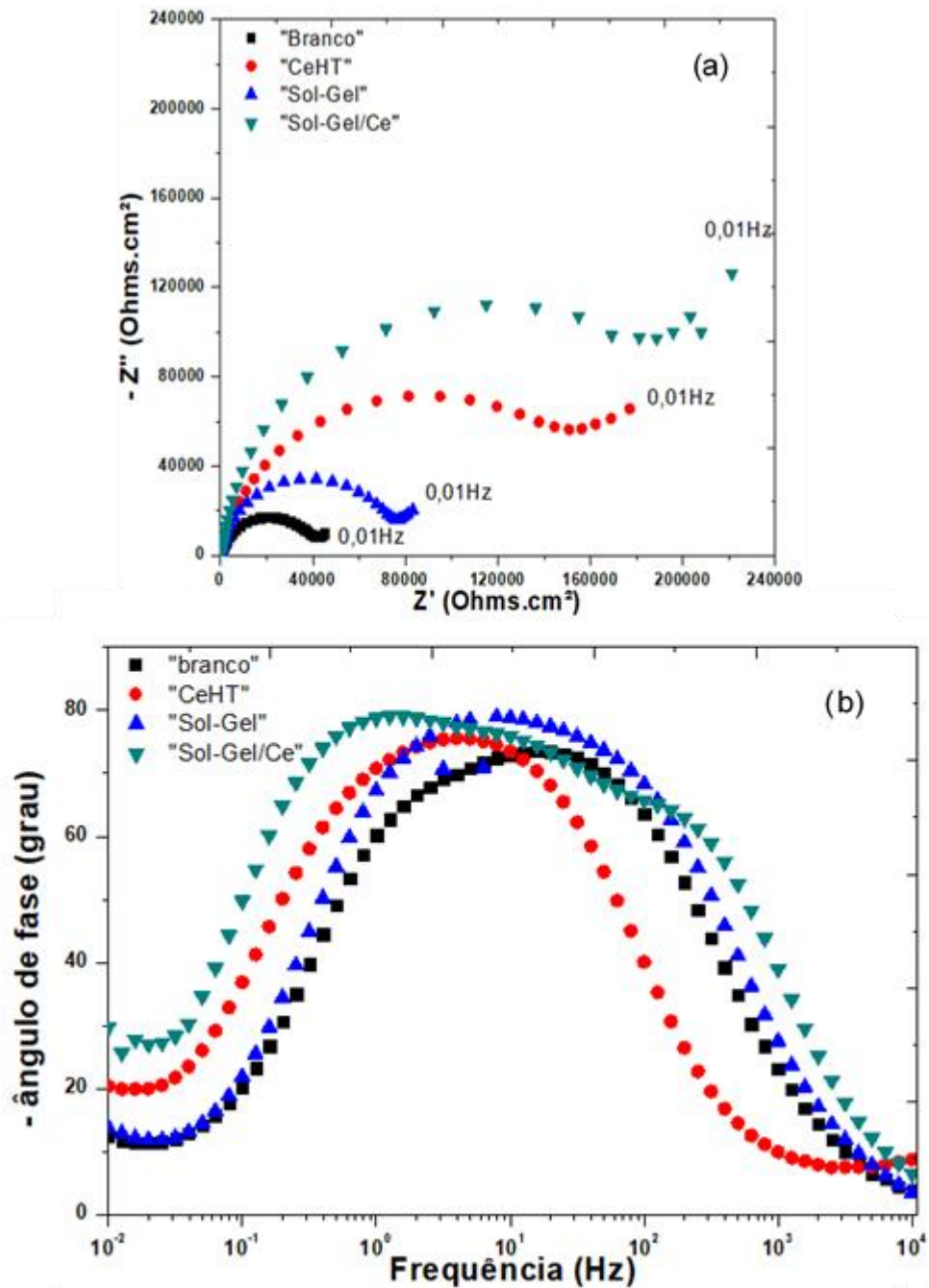
Os resultados mostram impedâncias cerca de duas vezes superiores para o tratamento Sol-Gel/Ce em relação à superfície com tratamento Sol-Gel, além de alta estabilidade. Estes resultados comprovam o efeito benéfico da incorporação do cério ao filme formado, Figura 48 (a). Os diagramas de ângulo de fase de Bode, Figura 48 (b), sugerem a interação de várias constantes de tempo na faixa de frequências entre 1 kHz e 0,1 Hz. A observação da superfície resultante deste tratamento, Figura 37, mostrou grande quantidade de partículas nodulares as quais praticamente cobrem toda a superfície. É possível que ocorra interação entre o filme de óxido formado ao ar, com o filme de oxi-hidróxido e o filme de silano formados durante o tratamento, resultando em uma superfície de alta resistência ao ataque pelo meio, o que explica a alta estabilidade da mesma.

A Figura 49 compara as várias superfícies ensaiadas da liga AA2024-T3 Clad para o tempo de 48 h de ensaio. A escolha deste tempo de comparação levou em consideração que as superfícies com os tratamentos serão posteriores revestidas com um primer, o que retarda o processo de degradação das mesmas. Estes resultados foram importantes para confirmar os resultados anteriormente apresentados e justificar a escolha deste tratamento como o mais indicado entre os testados no que se refere à resistência à corrosão. Neste período de ensaio, o aumento de impedância em relação à superfície sem tratamento, foi cerca de duas vezes, quatro vezes e seis vezes, respectivamente, para os tratamentos Sol-Gel, CeHT e Sol-Gel/Ce. Os formatos dos diagramas de Nyquist indicaram mecanismos similares para todos os três tratamentos e a superfície sem tratamento, Figura 49 (a), com indicação de mecanismos de controle difusional nas baixas frequências. Já os diagramas de ângulo de fase de Bode indicaram modificações significativas nas constantes de tempo, pelo deslocamento na frequência dos picos e altura destes, dependendo do tipo de tratamento utilizado.

É particularmente notável a sugestão de aumento do número de constantes de tempo para o tratamento Sol-Gel/Ce pelo alargamento do pico de ângulo de fase com a indicação de vários “ombros”. Este resultado sugere, conforme já mencionado, uma possível interação de várias constantes de tempo, cada uma relacionada com um componente do filme superficial formado. No caso deste

tratamento (Sol-Gel/Ce), a morfologia da superfície ~~criar~~ a formação de vários tipos de compostos, como oxi-hidróxidos de alu^(a), hidróxidos de cério, incorporados no filme de silano que também é formado na superfície. A caracterização da superfície por XPS será apresentada posteriormente.

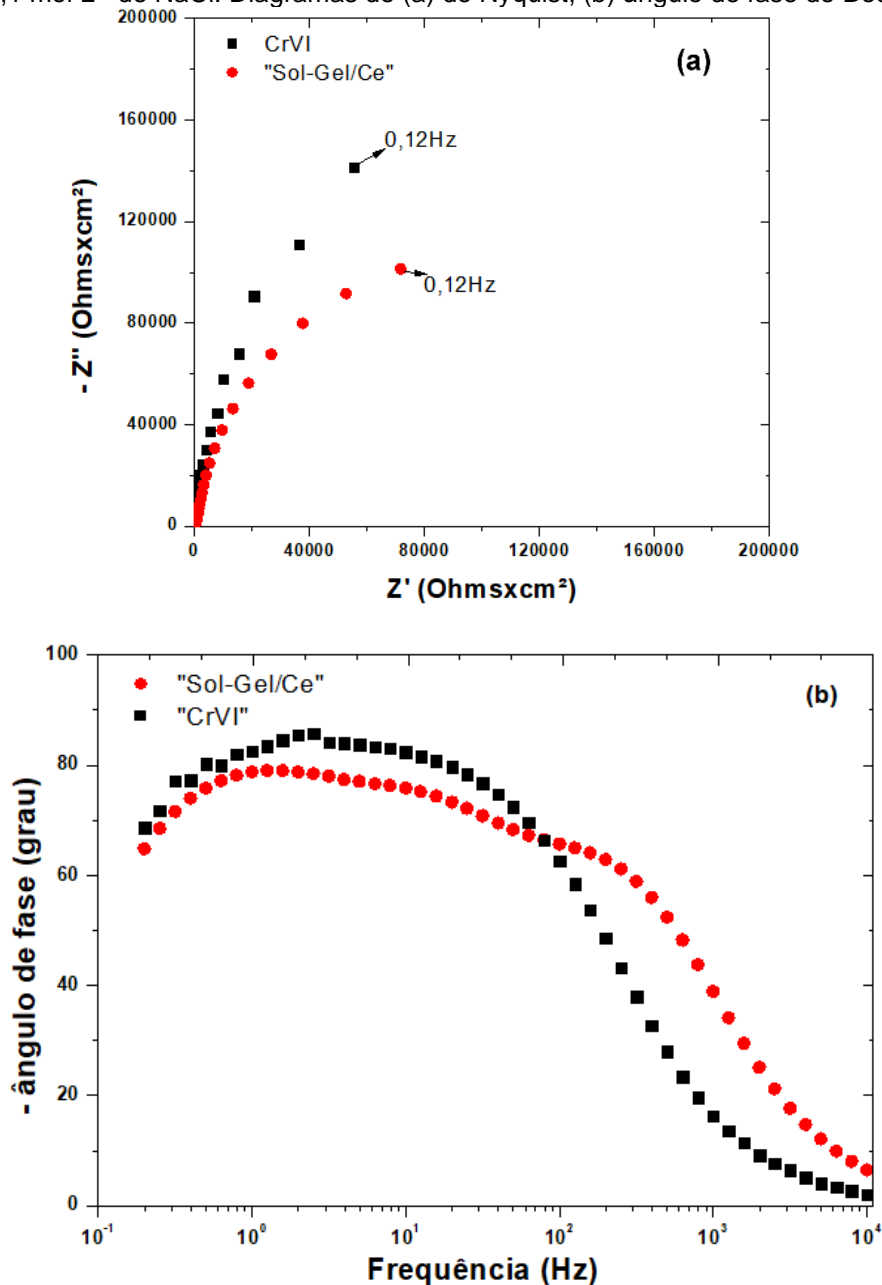
Figura 49– Resultados de EIE para várias condições da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 48 h em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Diagramas de (a) de Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode.



Fonte: Autor da tese.

A Figura 50 apresenta de forma comparativa os comportamentos eletroquímicos das superfícies com tratamento Sol-Gel/Ce e CrVI. Os diagramas de Nyquist mostram impedâncias comparáveis para os tratamentos CrVI e Sol-Gel/Ce. É, todavia, notada uma constante de tempo nas altas frequências para o tratamento Sol-Gel/Ce, a qual não é observada para o CrVI, devido ao filme de silano.

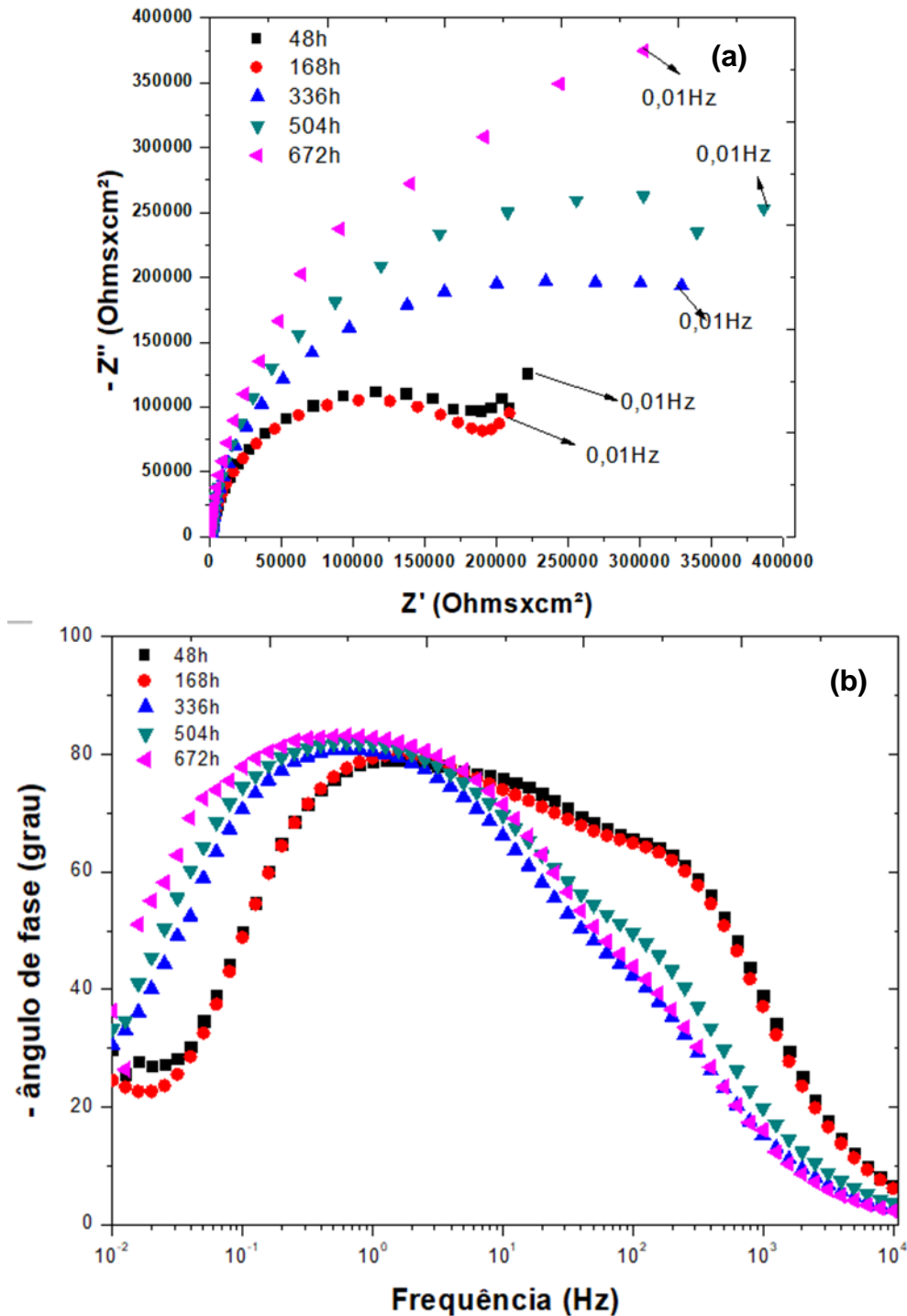
Figura 50– Resultados de EIE para várias condições da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 48 h em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Diagramas de (a) de Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode.



Fonte: Autor da tese.

A evolução do comportamento da superfície com tratamento Sol-Gel/Ce por EIE foi monitorada em função do tempo até 672 h de ensaio, Figura 51.

Figura 51 – Resultados de EIE para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Diagramas de (a) Nyquist, (b) ângulo de fase de Bode



Fonte: Autor da tese.

A impedância aumentou continuamente e significativamente a partir de 168 h. Este aumento foi indicado nos diagramas de ângulo de fase de Bode por uma diminuição do pico a altas frequências e aumento e deslocamento do pico a baixas frequências para frequências mais baixas. Estes resultados sugerem degradação do filme com resposta a altas frequências acompanhado por aumento da impedância dos processos que respondem a baixas frequências, ou seja, relacionados à resistência à corrosão do substrato. Há indicação nestes resultados que a atividade eletroquímica continuada desta superfície resulte em produtos os quais protegem o substrato contra a corrosão.

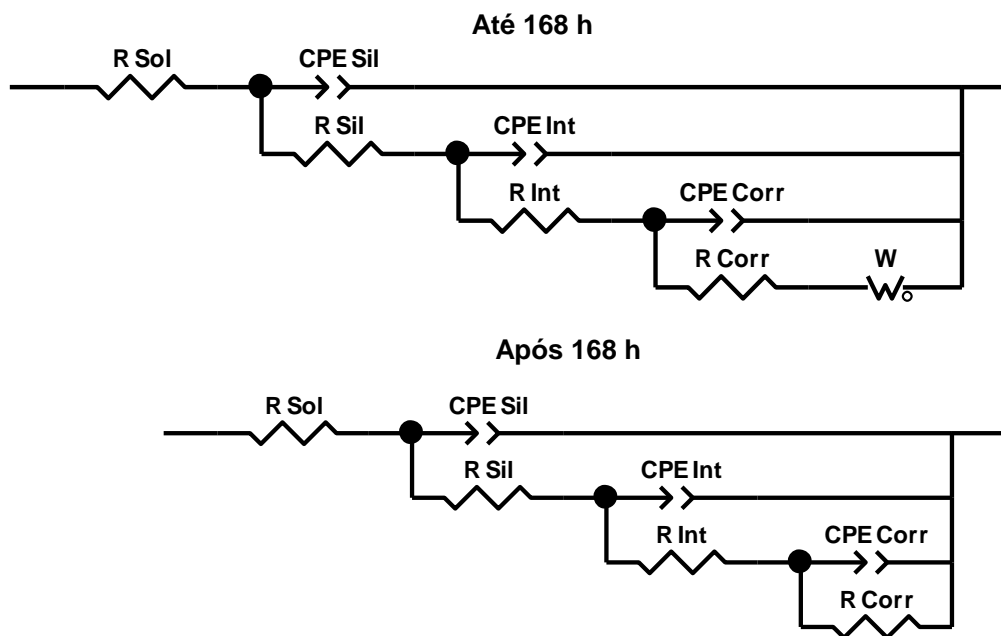
Os resultados experimentais de EIE foram ajustados a um circuito elétrico equivalente (CEE) proposto, Figura 52, que considera a presença de três constantes de tempo. A constante nas frequências mais altas é relacionada ao filme dopado de silano e Ce (Sol-Gel/Ce), a segunda constante, em frequências médias, deve-se provavelmente à camada hidratada de óxido/hidróxido de alumínio/cério formada durante o tratamento hidrotérmico em meio aquoso, e, finalmente, nas baixas frequências, processos de corrosão nas regiões sob os defeitos na camada formada que expõem o substrato metálico. O CEE proposto considera que há defeitos/porosidades nas várias camadas formadas expondo partes da camada subjacente e, conseqüentemente, o substrato (liga de Al com Clad).

A literatura tem relatado extensamente a utilização de circuitos equivalentes, em especial para camadas de Sol-Gel, sobre ligas de alumínio (CARNEIRO et al., 2012; COSTENARO et al., 2016; HOOSHMAND et al., 2013; LAKSHMI et al., 2014, 2017; OOIJ et al., 2005; PALOMINO et al., 2009; ROSERO-NAVARRO et al., 2010a, 2010b; SHI; LIU; HAN, 2010).

Circuito elétrico equivalente similar ao deste estudo foi proposto na literatura para liga de alumínio com camada Sol-Gel. Segundo a literatura (CABRAL et al., 2005; FRANQUET et al., 2003; YASAKAU et al., 2014) a constante de tempo a frequências mais altas representa a camada de Sol-Gel, a segunda, em frequências médias, está relacionada com a camada de óxido de alumínio na

sobre a liga e, finalmente, a terceira, relacionada as frequências mais baixas, é associada à processos de corrosão na superfície os quais, para tempos até 168 h, indicam a influência de processos difusionais.

Figura 52 – Circuito elétrico equivalente proposto para representar a superfície da liga de alumínio estudada com tratamento Sol-Gel/Ce.



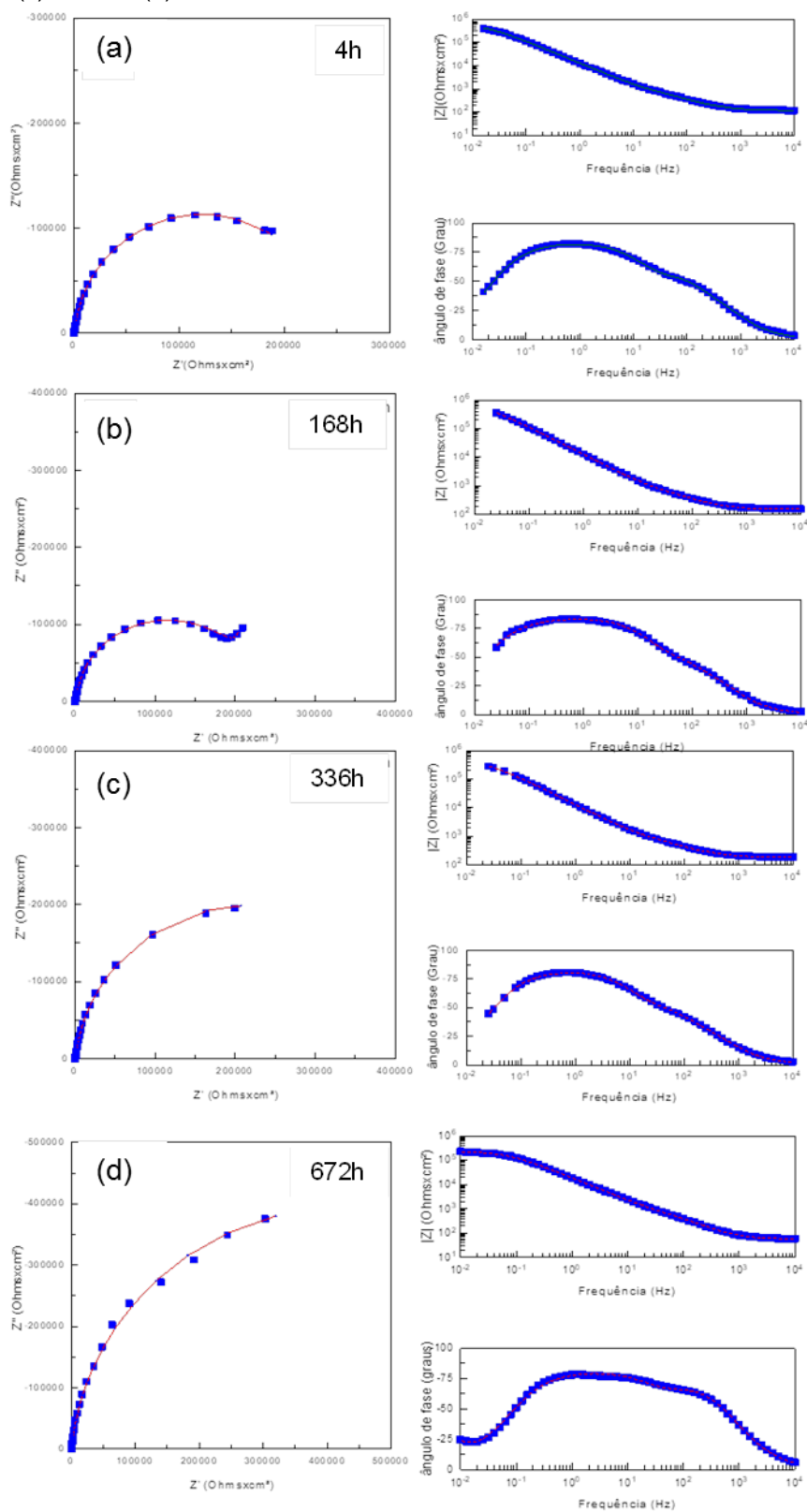
Fonte: Autor da tese.

A utilização de elementos de fase constante (CPE) no lugar de capacitores, se deve ao fato de não se ter comportamento ideal das superfícies devido às heterogeneidades destas sendo o CPE mais adequado para descrever o comportamento de superfícies não ideais (LEI et al., 2014).

O modelo de CEE proposto apresentou bom ajuste aos dados experimentais, com erros relativamente baixos ($< 15\%$) associados aos componentes do circuito. A Figura 53 apresenta diagramas comparativos entre os resultados do ajuste e os experimentais os quais ilustram o bom ajuste entre resultados experimentais e os de ajuste ao modelo.

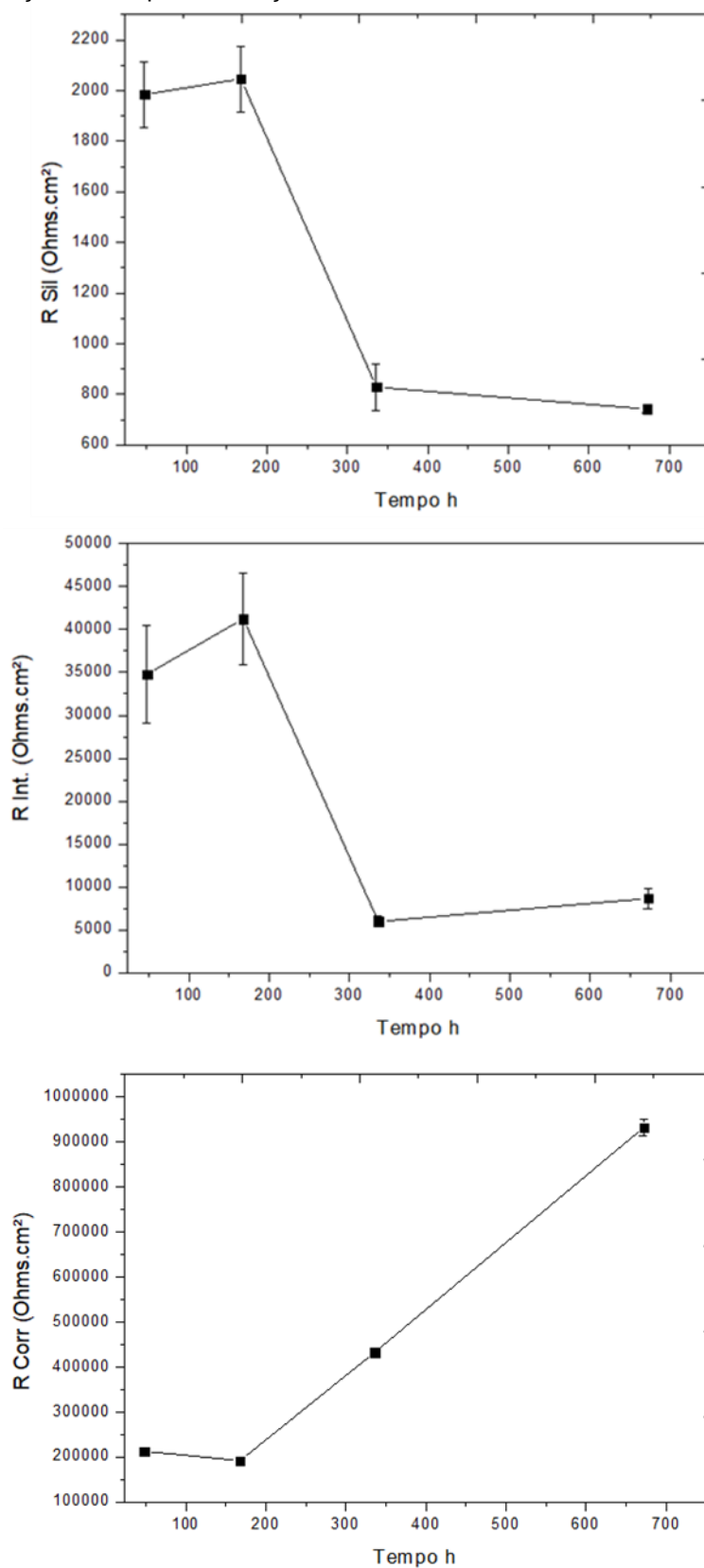
A Figura 54 mostra a variação dos valores estimados para as resistências (R), em função do tempo de ensaio, relacionadas às três constantes de tempo com base no ajuste ao CEE proposto.

Figura 53 - Resultados experimentais e do ajuste ao CEE proposto para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce em função do tempo de exposição à solução 0,1 mol L⁻¹ NaCl; (a) 48 h, (b) 168 h, (c) 336 h e (d) 672 h.



Fonte: Autor da tese.

Figura 54 - Evolução dos valores de resistência (R) relativos às constantes de tempo do modelo proposto, em função do tempo em solução 0,1 mol L⁻¹ NaCl.



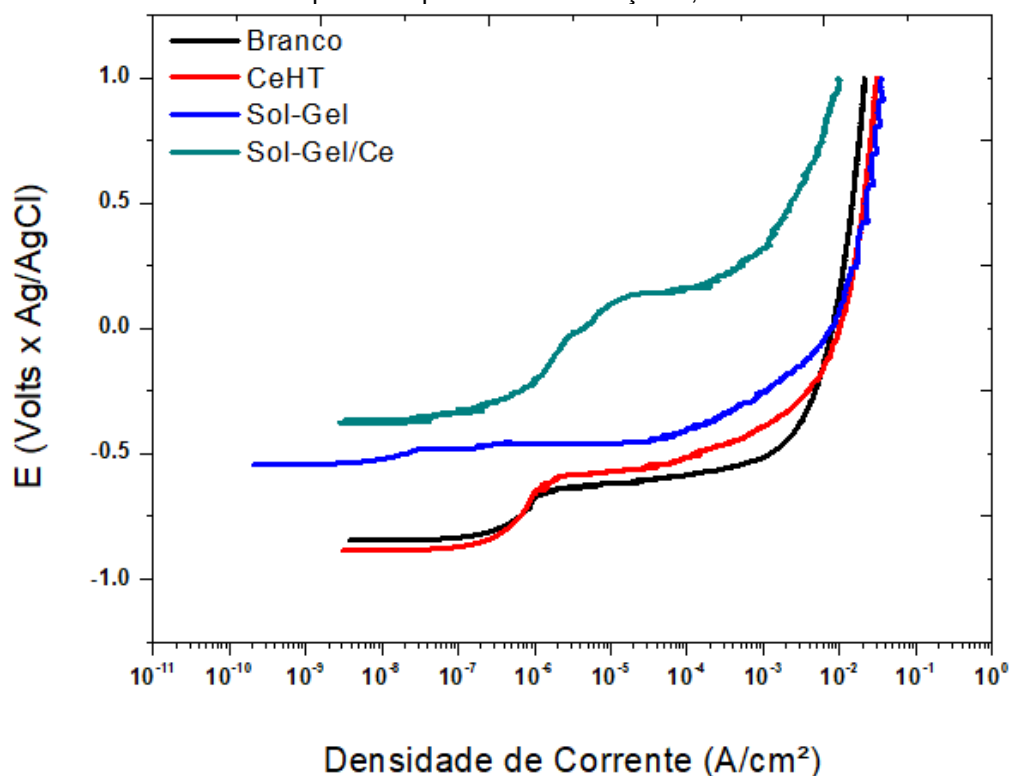
Fonte: Autor da tese.

Os diagramas de Nyquist indicam degradação das camadas de silano e intermediária de óxidos-hidróxidos acompanhada por grande aumento da impedância relacionada com os processos de corrosão. Isto sugere pela liberação de íons de cério incorporados nas camadas, de silano e de óxidos-hidróxidos, resultando na precipitação de produtos insolúveis nas regiões ativas eletroquimicamente, e dificultando a continuação do processo de corrosão.

5.6.2 Curvas de polarização anódica

A Figura 55 mostra as curvas de polarização anódica para as superfícies da liga estudada, sem tratamento (Branco) e com os tratamentos CeHT, Sol-Gel e Sol-Gel/Ce. A literatura tem reportado trabalhos que envolveram a utilização desta técnica para comparar o desempenho de filmes Sol-Gel (COSTENARO et al., 2016; OOIJ et al., 2005; ZUCCHI et al., 2004).

Figura 55 – Curvas de polarização anódica para a liga AA2024-T3 Clad sem tratamento (Branco) e com vários tratamentos da superfície após 24 h em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.



Fonte: Autor da tese

As curvas de polarização anódica sugerem comportamentos típicos de materiais passivos para todas as condições de superfície testadas, sendo observadas densidades de corrente na faixa de 10^{-6} A cm^{-2} a 10^{-7} A cm^{-2} , ou inferiores, nos potenciais de início da polarização. É também indicada passivação em uma faixa de potenciais a qual variou com o tipo de superfície. Segundo os resultados de polarização, o tratamento CeHT (somente Ce) não resultou em modificação significativa da superfície quanto a resistência à corrosão, o que é indicativo da presença de defeitos no filme de óxido/hidróxido que cresce na superfície durante este tratamento.

O tratamento Sol-Gel causou diminuição da corrente e deslocamento do potencial para potenciais mais nobres, pela introdução de um filme com resistência ôhmica (silano) na superfície. É importante, todavia, ressaltar que a quebra deste filme ocorre para baixas sobretensões anódicas, indicando a presença de defeitos que resultam em sua quebra em condições muito oxidantes. A presença de defeitos neste filme foi de fato identificada pela análise por AFM.

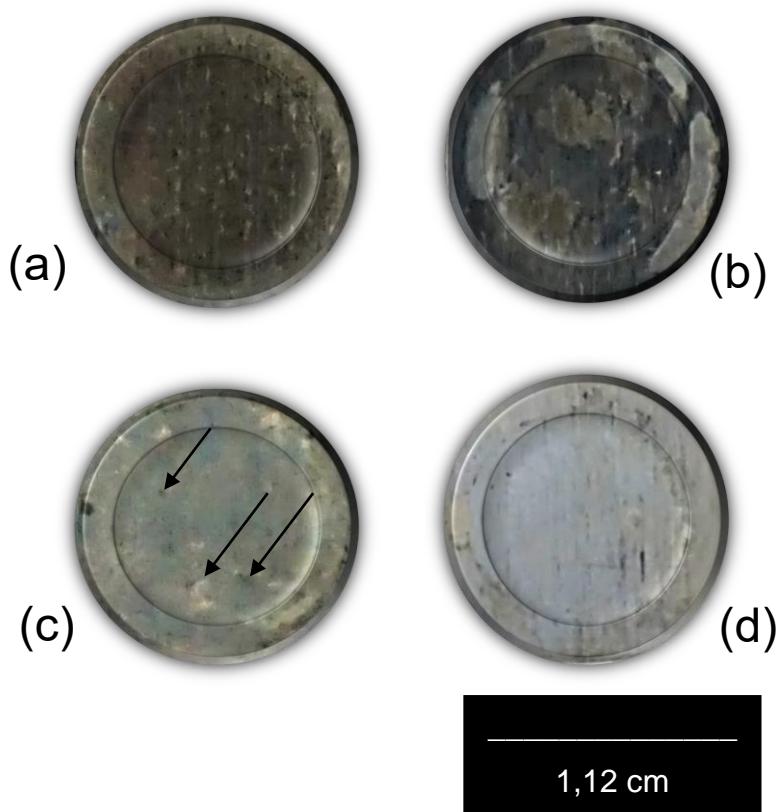
Os resultados também mostraram o efeito benéfico da incorporação do cério ao tratamento Sol-Gel, com significativa melhora da resistência à corrosão da superfície após este tratamento. Os resultados indicam interação entre o Cério e a rede de siloxano proveniente do processo Sol-Gel. Neste caso, o filme dopado com cério, seja de silano ou de óxido-hidróxido, durante degradação pelo ambiente corrosivo, libera para o meio (lixívia) íons de cério, os quais interagem com íons hidroxila resultantes da reação catódica de redução do oxigênio, causando a precipitação de hidróxidos de cério insolúveis.

Andreatta et al (ANDREATTA et al., 2014) relataram aumento do potencial de pite da liga AA2024 T3 Clad tratada em solução com CeCl_3 por imersão durante 6 e 24 h em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. A diferença entre os resultados deste trabalho e os de Andreatta et al (ANDREATTA et al 2014) se deve provavelmente ao uso de soluções ácidas para conversão química da superfície em tratamentos cujos tempos variaram entre 1 h e 36 h de aplicação, o que contrasta com o tempo de 7 min, utilizado neste trabalho.

Song et al. (2012) também observaram efeito benéfico do tratamento da liga AA2195 em solução com cério e H_2O_2 pelo aumento da resistência à polarização em solução 3,5% de NaCl e redução da densidade de corrente e deslocamento do potencial para valores mais positivos (SONG et al., 2012).

No caso do presente estudo, o aspecto da superfície após o ensaio de polarização anódica confirmou a proteção superior à superfície conferida pelo tratamento Sol-Gel/Ce, em comparação aos demais tratamentos, Figura 56, onde as amostras sem tratamento (a) e CeHT (b) apresentaram corrosão generalizada. A amostras Sol-Gel (c), apesar de menos atacada, apresentou pites, estes indicados por setas e a amostra Sol-Gel/Ce (d), apresentou a melhor proteção da superfície.

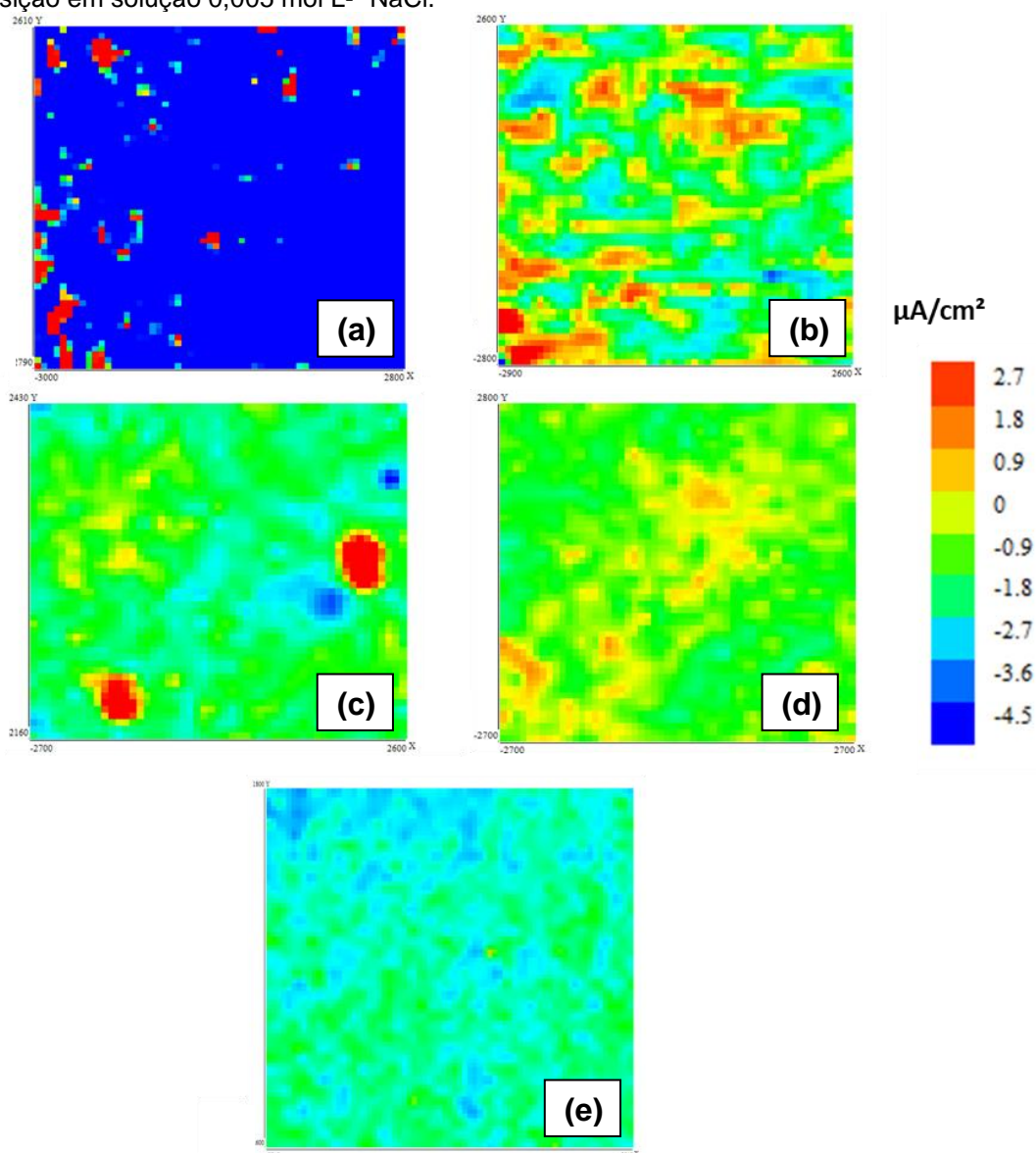
Figura 56 – Aspecto visual da superfície da liga AA2024-T3 Clad após 24 h em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e ensaio de polarização anódica das superfícies: (a) sem tratamento, e com tratamentos (b) CeHT, (c) Sol-Gel e (d) Sol-Gel/Ce.



5.6.3 Espectroscopia de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

Neste ítem, são apresentados os resultados do uso da técnica eletroquímica localizada, especificamente espectroscopia de varredura do eletrodo vibratório (SVET) Mapas obtidos pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) são mostrados na Figura 57 para todas as condições de superfície testadas.

Figura 57 - Mapas de SVET para a liga AA2024-T3 Clad nas condições (a) sem tratamento, e com tratamentos (b) Sol-Gel, (c) CeHT, (d) CrVI (e) Sol-Gel/Ce. Medidas obtidas após 24 h de exposição em solução 0,005 mol L⁻¹ NaCl.

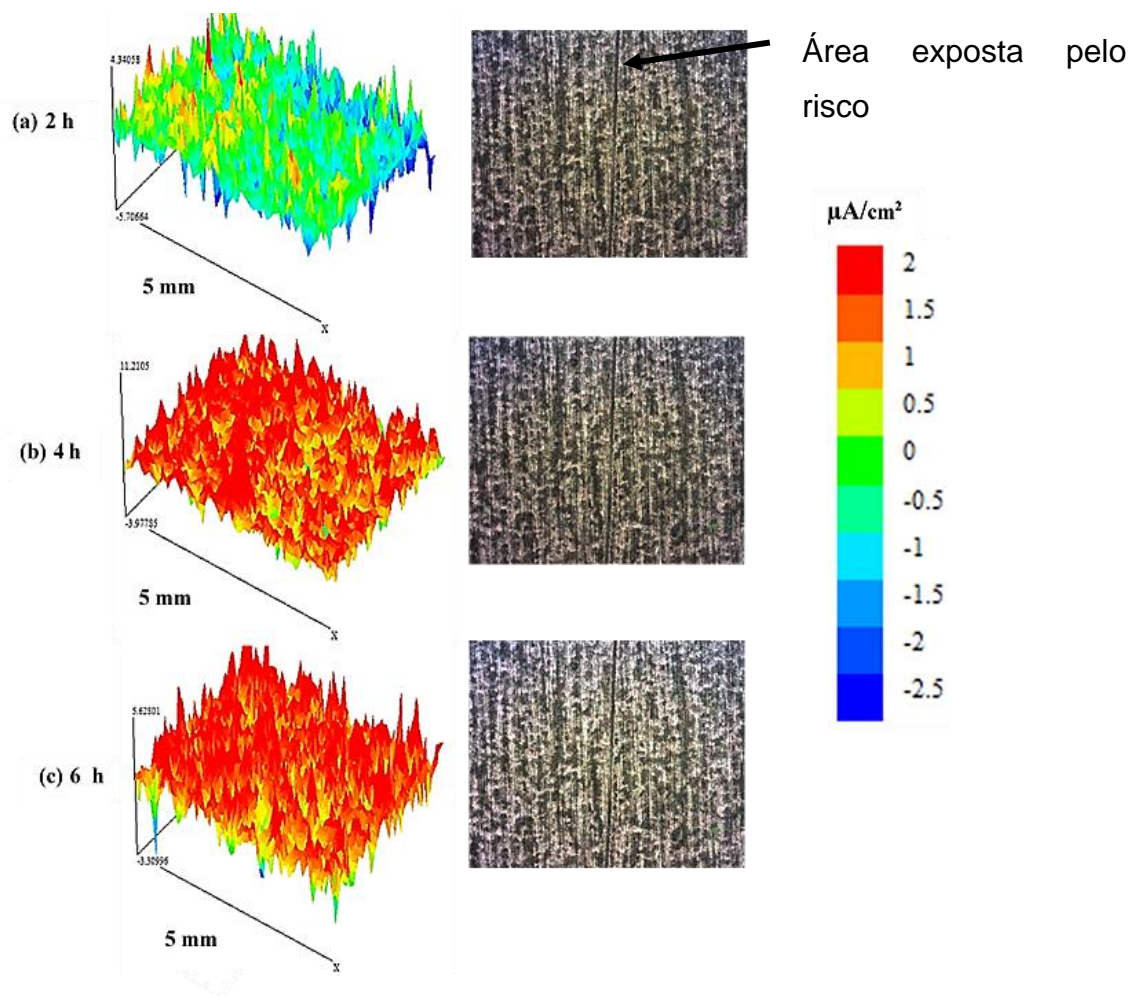


Fonte: Autor da tese.

Os resultados de SVET mostraram que as menores correntes foram associadas com a superfície com tratamento Sol-Gel/Ce, as quais foram inferiores mesmo

às correntes medidas na superfície com tratamento CrVI, que correspondeu à superfície com melhor desempenho após o Sol-Gel/Ce. Por sua vez, a superfície com maior tendência ao ataque localizado entre aquelas com tratamentos superficiais foi a correspondente ao tratamento CeHT. Conforme esperado, a superfície sem tratamento foi relacionada com as maiores densidades de corrente e vários pontos de corrosão localizada foram identificados, provavelmente associados às partículas intermetálicas na superfície. No caso do tratamento Sol-Gel, a observação de várias regiões de ataque localizado são explicadas pela presença de defeitos no revestimento, Figuras 27, 28 e 35. Estes resultados são também confirmados pelos mapas de SVET apresentados na Figura 58 para o tratamento Sol-Gel nos períodos de 2, 4 e 6 h de exposição à solução $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

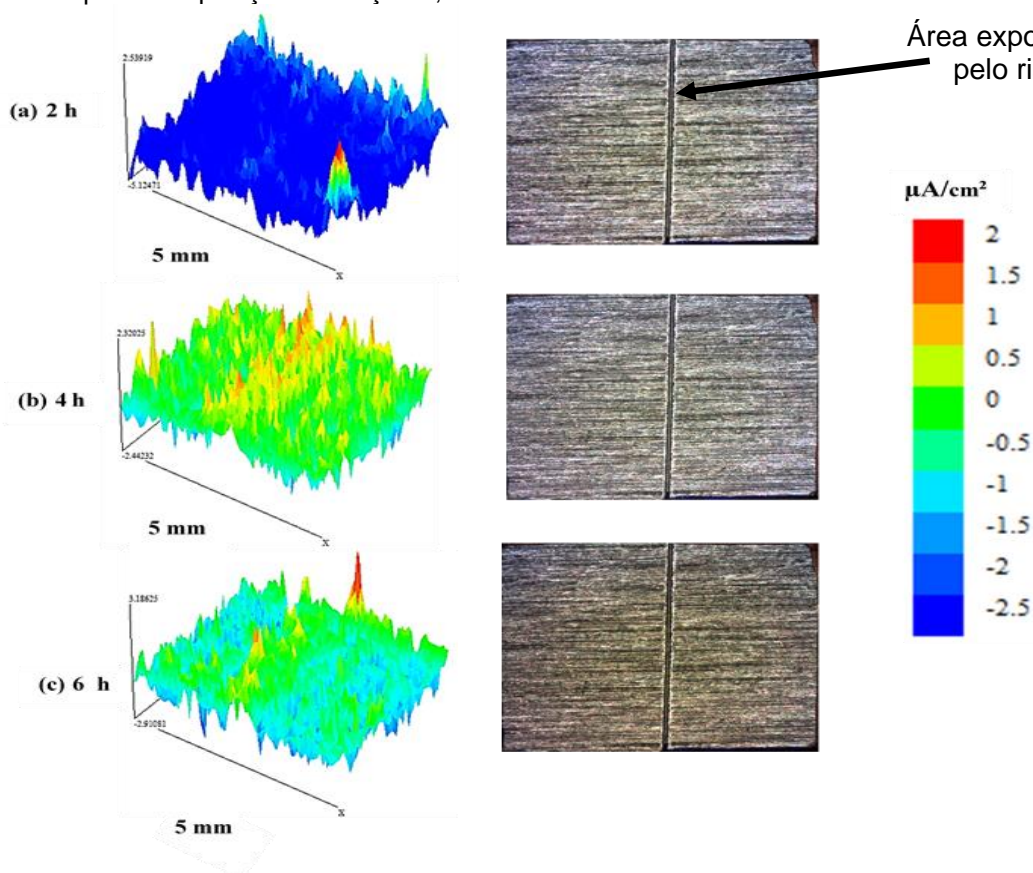
Figura 58 - Mapas de SVET e superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel após vários tempos em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: Autor da tese.

Após 2 h de exposição ao meio já eram observadas regiões anódicas (picos em vermelho), Figura 58 (a), as quais se propagaram pela superfície com o tempo de exposição (4h e 6h) e, após 6h de ensaio ocorriam sobre praticamente toda a superfície exposta. Tais resultados confirmam a indicação anterior que a proteção por barreira da camada de silano, sem dopagem com Ce, é insuficiente para evitar o ataque corrosivo à liga AA2024-T3 Clad. O ataque localizado se propagou de forma generalizada, tanto na região do corte, como nas demais áreas expostas ao meio corrosivo. Os resultados de SVET para a superfície com tratamento Sol-Gel/Ce, Figura 59, mostraram comportamento bem diferente para a camada dopada com cério. O ataque da superfície, inicialmente (2 h) uniforme (exceção a alguns pontos anódicos nas bordas), se concentrou na região do risco (4 h), mas, em seguida (6 h) ocorreu indicação de diminuição das correntes na região do risco, indicando regeneração de proteção na região de defeitos na camada.

Figura 59 - Mapas de SVET e superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce após vários tempos de exposição à solução 0,005 mol L⁻¹

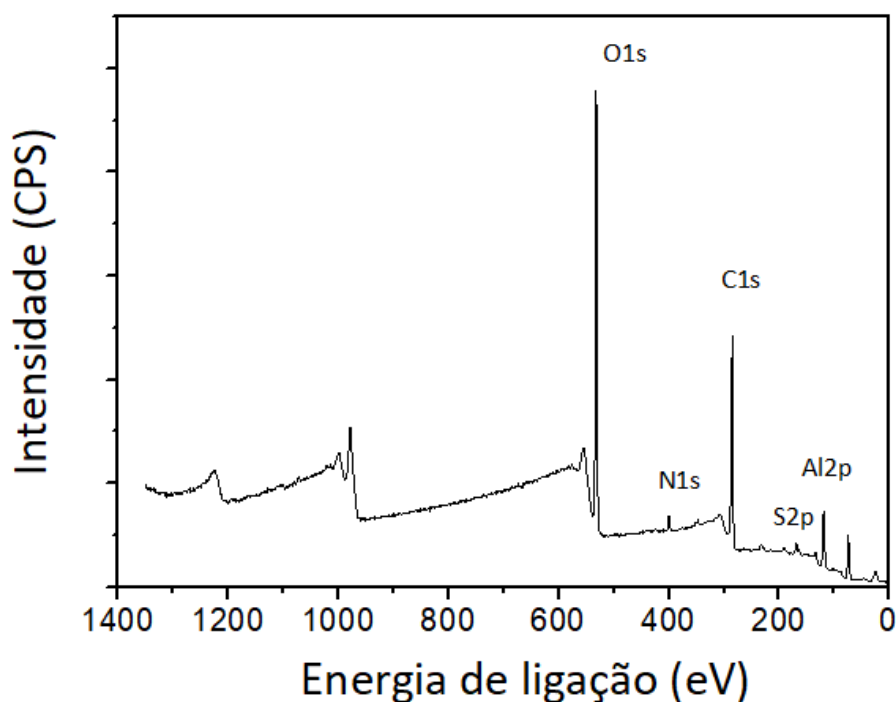


Fonte: Autor da tese.

5.7 Análise da superfície por XPS (*X-ray photo electron spectroscopy*).

O espectro de ampla varredura da superfície sem tratamento é mostrado na Figura 60. Os picos do espectro referentes às ligações O1s, C1s, Al2p, N1s e S2p, são indicados na Tabela 17.

Figura 60 - Espectro de ampla varredura da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 17 – Picos do espectro de ampla varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.

Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	zNome	Atômico %
531,94	3,26	2817784	O 1s	37,88
285,2	3,10	1311873	C 1s	42,64
74,36	2,93	292885,7	Al 2p	15,0
399,98	3,44	116892,6	N 1s	2,45
168,85	3,84	126244,5	S 2p	2,03

Fonte: Autor da tese.

O resultado para o carbono (C1s) pode ser interpretado como resultante de contaminação. É importante notar que não se realizou nenhum tratamento superficial da liga estudada que poderia resultar na ligação com carbono. O pico

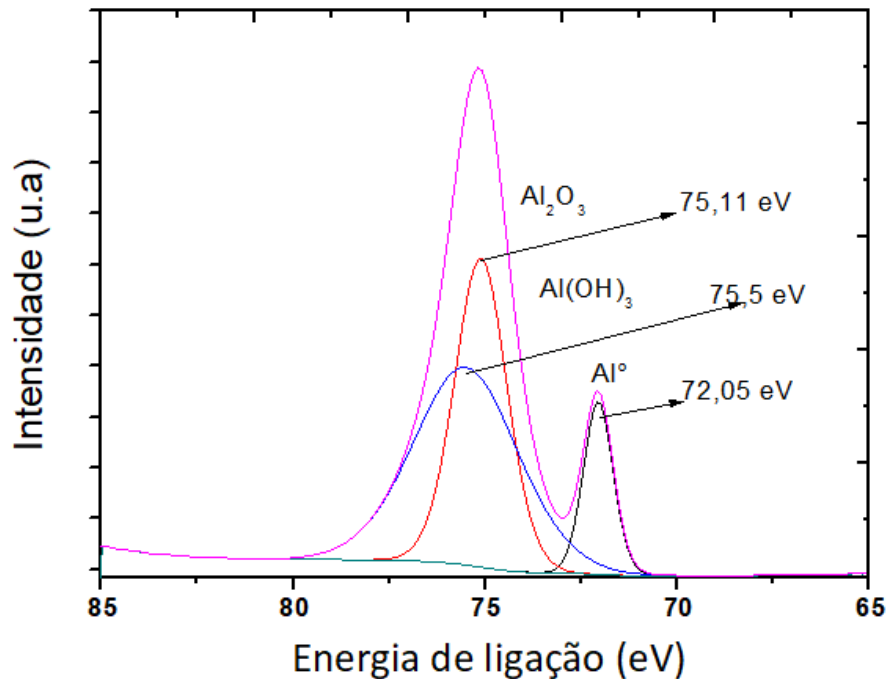
em 285,22 eV é relatado pela literatura como uma contaminação comum de carbono ocasionada em contato com o ar, denominada “*adventitious carbon layers (AdC)*” (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2017; MANGOLINI et al., 2014). Os contaminantes de carbono com ligações tipo C-C, apresentam respostas em cerca de 284,4 eV; os relativos a C-O-C, apresentam respostas em torno de 286 eV; e os correspondentes a O-C=O, apresentam resposta em aproximadamente 285,5 (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2017; MANGOLINI et al., 2014). Assim, também a presença do N 1s e S 2p no ponto analisado se deve possivelmente a algum contaminante proveniente do processo de laminação que resistiu ao processo de limpeza.

O espectro de alta resolução do Al 2p foi desconvoluído em 3 componentes, Figura 61, sendo possível notar um componente referente ao alumínio metálico em 72,05 eV; um pico de energia intermediária em 75,11 eV relativo ao Al₂O₃, e o pico de maior energia, em 75,5 eV, referente ao Al(OH)₃ (HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; HINDER et al., 2014; SHIMIZU et al., 2010). A Tabela 18 apresenta os pontos encontrados no espectro de alta resolução, aponta a proporção entre Al₂O₃/Al(OH)₃ em aproximadamente 1/1,2.

O espectro de alta resolução do O1s, Figura 62, foi deconvoluído em 2 componentes. O de energia mais baixa (531,28 eV) referente a ligações O²⁻, encontradas nos óxidos metálicos e presentes no Al₂O₃, e o de energia mais alta (532,52), a ligações OH⁻, encontradas nos hidróxidos.

A Tabela 19 apresenta a proporção entre O²⁻/OH⁻ em aproximadamente 1/4. Essa alta relação pode estar relacionada à influência dos contaminantes de compostos orgânicos, por exemplo, da ligação C-O (~532,1 eV) e C=O (~533,2 eV), cujas respostas ocorrem na mesma faixa de energia de ligação (KIBEL, 2003; SHIMIZU et al., 2010). Com base na interpretação destes espectros é possível estimar a composição da superfície, no ponto analisado, como uma mistura de óxidos de alumínio, em sua maioria Al₂O₃, hidróxidos de alumínio, em sua maioria Al(OH)₃ e contaminantes, muito provavelmente resíduos orgânicos, carbonatos, carbetos e etc.).

Figura 61 - Espectro de alta resolução do Al2p da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 18 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al2p para a superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
Al°	72,05	0,91	6735,92	12,27
Al ₂ O ₃	75,11	1,60	21050,01	38,42
Al(OH) ₃	75,5	3,20	27007,33	49,31

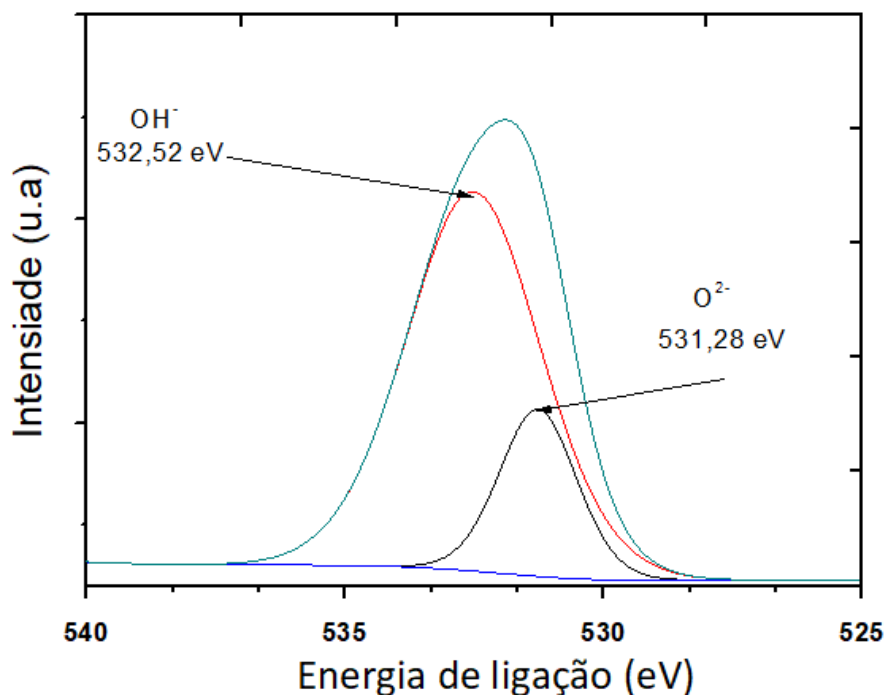
Fonte: Autor da tese.

Tabela 19 – Picos obtidos no espectro de alta resolução do Al 2p da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
O ²⁻	531,28	1,76	78005,96	20,14
OH ⁻	532,52	3,06	308922,6	79,86

Fonte: Autor da tese.

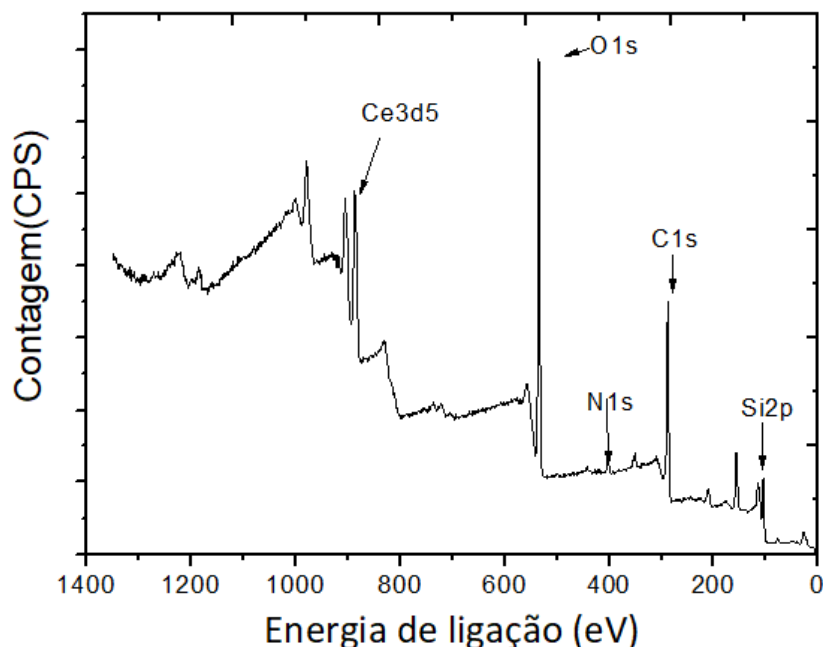
Figura 62 - Espectro de alta resolução do O 1s da da superfície da liga AA2024-T3 Clad sem tratamento.



Fonte: Autor da tese.

Com o intuito de avaliar as alterações ocorridas na superfície da liga AA2024-T3 Clad após o tratamento Sol-Gel/Ce, a superfície com este tratamento foi analisada por XPS. O espectro de ampla varredura na Figura 63 e os dados na Tabela 20 evidenciam os principais componentes deste filme. A presença do elemento Ce é bem definida. São observados os picos de Si, C e O, provenientes do filme de silano. Este filme possui em sua estrutura uma rede de ligações esterificadas de Si-O e radicais orgânicos. Estes últimos são responsáveis pela ligação química com revestimentos orgânicos que venham a ser aplicados nesta superfície. O pico de oxigênio é relacionado aos óxidos/hidróxidos formados na superfície. A presença dos picos de Ce e N mostra que ocorreu dopagem do filme durante exposição à solução de conversão com nitrato de cério. Não foi observado pico de Al^o, o que confirma o recobrimento da superfície no ponto analisado.

Figura 63 - Espectro de ampla varredura da superfície da liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 20 – Picos obtidos do espectro de ampla varredura da liga AA2024-Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.

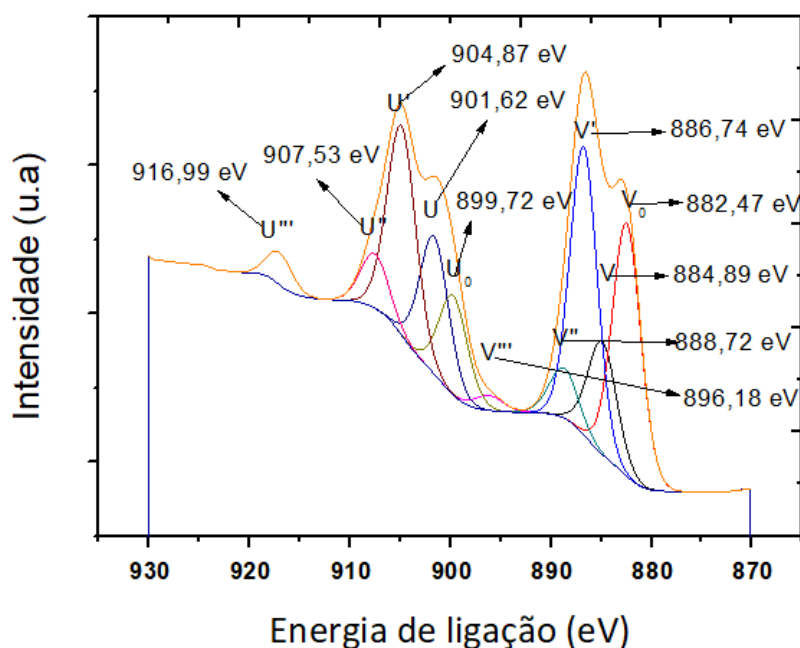
Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
O 1s	531,61	3,74	2234139	38,95
C 1s	284,85	3,75	1071261	45,14
Ce 3d5	882,97	7,66	1460719	2,82
Si 2p	102,08	3,42	233881,6	9,82
N 1s	399,22	4,56	120516,1	3,27

Fonte: Autor da tese.

O espectro de alta resolução do Ce 3d da liga com tratamento Sol-Gel/Ce é mostrado na Figura 64. O espectro de alta resolução indica a presença de Ce nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} . O espectro foi deconvoluído considerando cinco dubletos, sendo três deles para o Ce^{4+} e dois para o Ce^{3+} . É importante salientar que o Ce^{3+} se encontra em proporção de ~70% em relação ao Ce^{4+} , Tabela 21. Vale ressaltar que o mecanismo de proteção ativa proporcionada pelo tratamento Sol-Gel/Ce se baseia na oxidação do Ce^{3+} disponível no filme, a Ce^{4+} , seguido pela precipitação do hidróxido de cério tetravalente, nas áreas catódicas. As áreas catódicas correspondem, no caso da superfície Clad, às partículas

constituintes ricas em Fe que resultam na formação de micropilhas com a matriz. Além disso, micropilhas podem ser formadas entre os contornos de grão, precipitados, inclusões e a matriz metálica (ARNOTT; HINTON; RYAN, 1989; HARVEY, 2013; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; HINTON, 1992; HUGUES, A.E. TAYLOR, R.J. NELSON, K.J.W. HINTON, B.R.W. WILSON, 1996; PALOMINO et al., 2003; PINC et al., 2010).

Figura 64 - Espectro de alta resolução do Ce 3d na liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

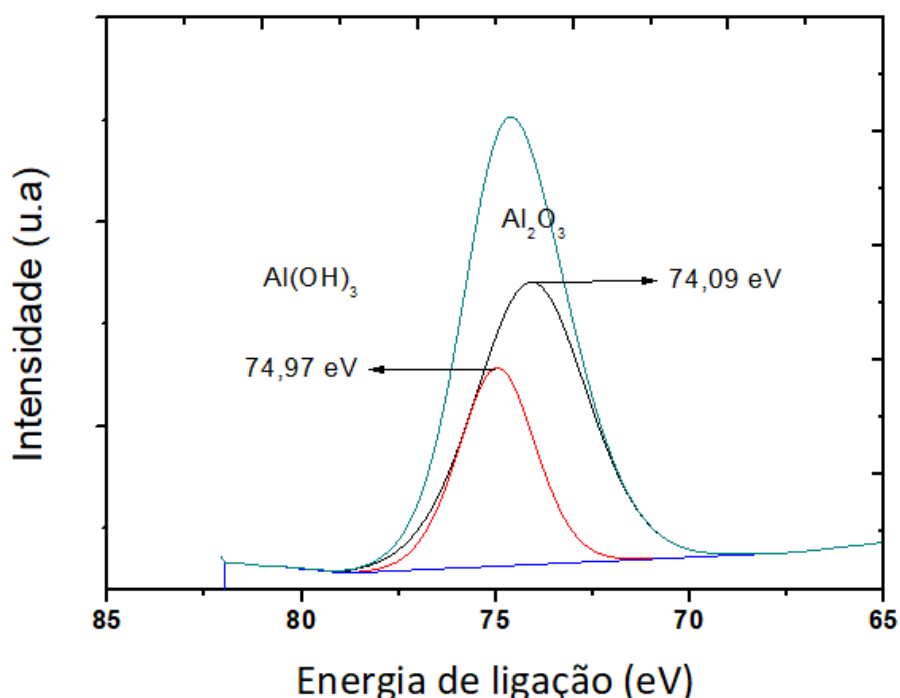
Tabela 21 – Picos do espectro de alta resolução do Ce 3d da liga AA2024-Clad com tratamento Sol-Gel/Ce

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
V (Ce ⁴⁺)	884,89	3,36	27772,66	9,11
V ₀ (Ce ³⁺)	882,47	3,32	61344,35	20,06
V' (Ce ³⁺)	886,74	3,18	67114,31	22,06
V'' (Ce ⁴⁺)	888,72	3,37	12317,58	4,06
V''' (Ce ⁴⁺)	896,18	3,37	3716,97	1,24
U ₀ (Ce ³⁺)	899,72	3,37	24366,22	8,14
U (Ce ⁴⁺)	901,62	3,37	33774,63	11,3
U' (Ce ³⁺)	899,72	3,37	51475,19	17,3
U'' (Ce ⁴⁺)	907,53	3,24	12926,68	4,36
U''' (Ce ⁴⁺)	916,99	2,93	6964,86	2,38

Fonte: Autor da tese.

A Figura 65 mostra o espectro de alta resolução do Al 2p deconvolvido com dois componentes. É importante salientar que não foi identificado o pico de Al metálico, o que mostra que a camada formada cobriu toda a superfície do substrato no ponto analisado. Os picos observados são relativos a compostos de Al^{3+} , tais como Al_2O_3 (74,09 eV) e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (74,97 eV) (SÁNCHEZ-AMAYA et al., 2012). A Tabela 22 apresenta os picos do espectro de alta resolução e aponta a proporção entre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ em aproximadamente 2,1/1. Vale ressaltar que a proporção antes do tratamento era de 1/1,2. A diferença observada deve estar relacionada ao mecanismo de silanização, onde o éster de silício condensado na solução adsorve aos grupos hidroxila disponíveis no substrato e, após a secagem são formadas ligações de siloxano estáveis. (CHILD; VAN OOIJ, 1999; DONATUS et al., 2019).

Figura 65 - Espectro de alta resolução do Al 2p para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

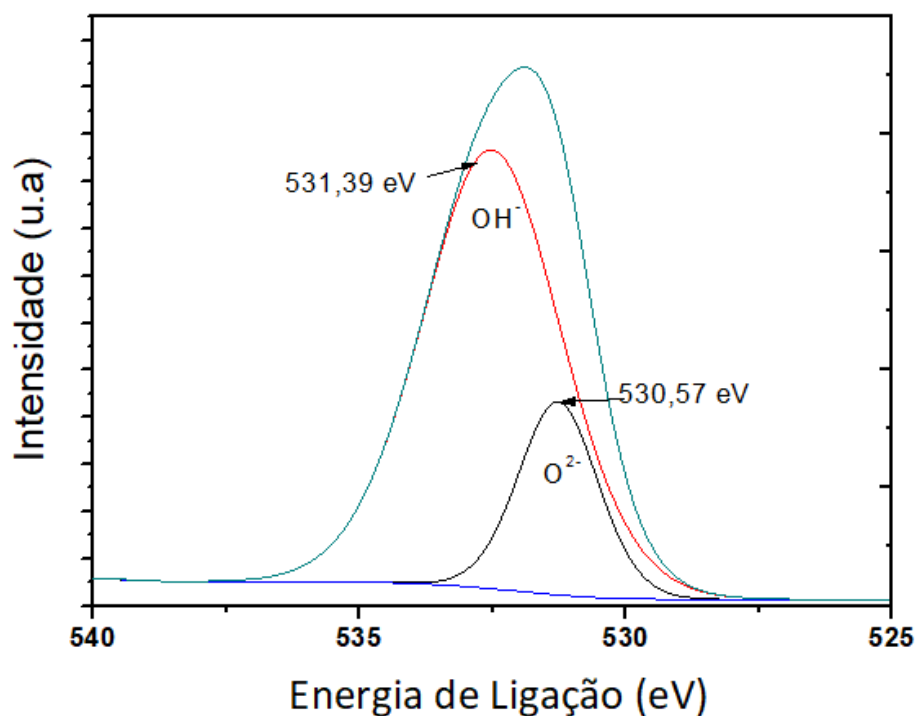
Tabela 22 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al 2p para a liga AA2024-T3 Clad após tratamento Sol-Gel/Ce.

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
Al_2O_3	74,09	3,37	2524,52	67,4
$\text{Al}(\text{OH})_3$	74,97	2,32	1220,35	32,6

Fonte: Autor da tese.

A Figura 66 e a Tabela 23 apresentam o espectro de alta resolução do O1s e os dados dos picos obtidos para a superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce. Este espectro foi deconvoluído com dois componentes: o de energia mais baixa, em 530,6 eV, se refere às ligações do tipo O^{2-} , e o de energia mais alta, em 531,4 eV, às ligações OH^- . Devido à natureza complexa da camada formada é proposto a coexistência de espécies de óxidos aos quais se atribuem Al-O, Ce-O e Si-O. O pico de menor energia (530,6 eV) deve estar relacionado com óxidos mistos de cério e alumínio, (SÁNCHEZ-AMAYA et al., 2012), ou, também, a ligações do tipo Si-O-Si, formadas durante o processo de silanização. O pico em 531,4 eV, por sua vez, refere-se a hidróxidos metálicos.

Figura 66 - Espectro de alta resolução do O 1s para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 23 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do O 1s para a liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce.

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
O^{2-}	530,57	3,35	153087,6	62,32
OH^-	531,39	2,03	92496,81	37,68

Fonte: Autor da tese.

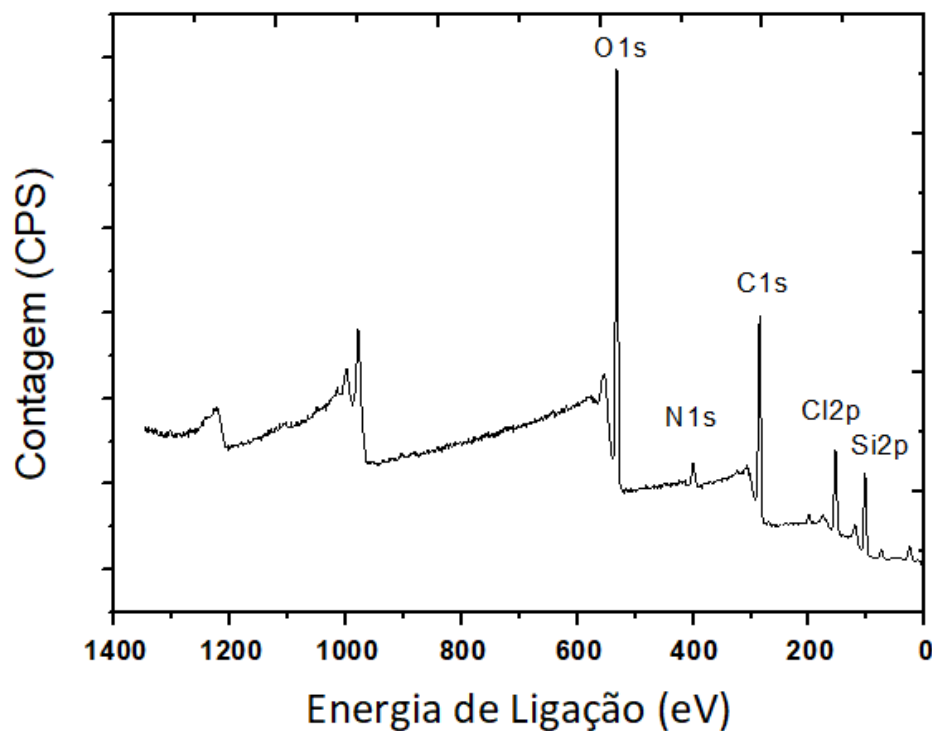
O espectro de ampla varredura para a amostra com tratamento Sol-Gel/Ce na qual foi realizado um risco com o objetivo de expor o substrato ao meio corrosivo, aqui denominada Sol-Gel/Ce-Risco, é mostrado na Figura 67 e os dados na Tabela 24. O espectro de XPS mostra os principais componentes neste filme. A presença do Ce não foi identificada. Os picos observados de Si, C e O são provenientes do filme de silano, sendo o pico de oxigênio também relacionado aos óxidos/hidróxidos formados na superfície. O pico de N se deve à dopagem com nitrato e o pico de Cl, à exposição ao meio corrosivo, ou seja, cloreto de sódio.

Embora a presença do Ce no espectro de ampla varredura não tenha sido evidenciada, o sinal do Ce3d foi detectado, porém de forma menos intensa do que no filme intacto (Sol-Gel/Ce). No espectro de alta resolução referente ao Ce 3d, Figura 68, o Ce é detectado na região exposta do substrato sob o risco. Pode ser observado que o Ce³⁺ e o Ce⁴⁺ estão presentes. O pico em aproximadamente 916 eV, é característico do Ce⁴⁺, o que confirma a presença de Ce neste estado de oxidação. Este resultado sugere a ação dos íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺ na região de defeito no filme de silano, o que resulta na precipitação de um filme de óxido/hidróxido o qual promove proteção contra a corrosão. A literatura tem sugerido este tipo de mecanismo de proteção (ARAMAKI, 2005; HUGUES, A.E. TAYLOR, R.J. NELSON, K.J.W. HINTON, B.R.W. WILSON, 1996; PALOMINO et al., 2008; XIAO et al., 2010). A coexistência das espécies no filme de silano pode conferir proteção ao substrato, mesmo em regiões de defeito do filme.

A Figura 69 apresenta o espectro de alta resolução do Al 2p para a amostra “Sol-Gel/Ce – Risco” na região do defeito. O espectro do Al 2p foi deconvoluído com três componentes: um pico referente ao Al metálico (72,73 eV), o que era esperado por se tratar de região de defeito, o pico do Al₂O₃ (76,27 eV) e o pico para o Al(OH)₃. Quando comparado com o espectro do Al 2p da amostra com revestimento Sol-Gel/Ce, Figura 74, pode ser notado que o pico do Al₂O₃ se apresenta mais largo e deslocado para energias mais altas, o que é esperado de uma superfície mais oxidada após exposição ao meio corrosivo. A proporção de

Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ se encontra em aproximadamente 1:1, Tabela 25, o que sugere a formação de hidróxidos de alumínio durante o ataque corrosivo.

Figura 67 - Espectro de ampla varredura da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Ge/Ce e risco para exposição do substrato ao meio corrosivo (Sol-Gel/Ce – Risco).



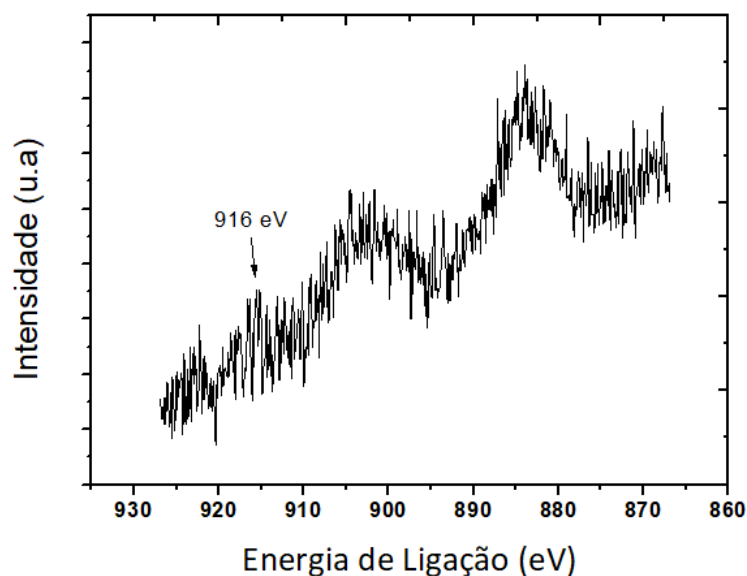
Fonte: Autor da tese.

Tabela 24 – Picos do espectro de ampla varredura da amostra Sol-Gel/Ce– Risco.

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
O1s	531,73	4,77	2372625	35,65
C1s	285,01	4,87	1162101	42,21
Si2p	103,01	4,78	472412,8	17,1
N1s	399,79	5,76	176110,8	4,12
Cl2p	199,78	5,4	73336,37	0,92

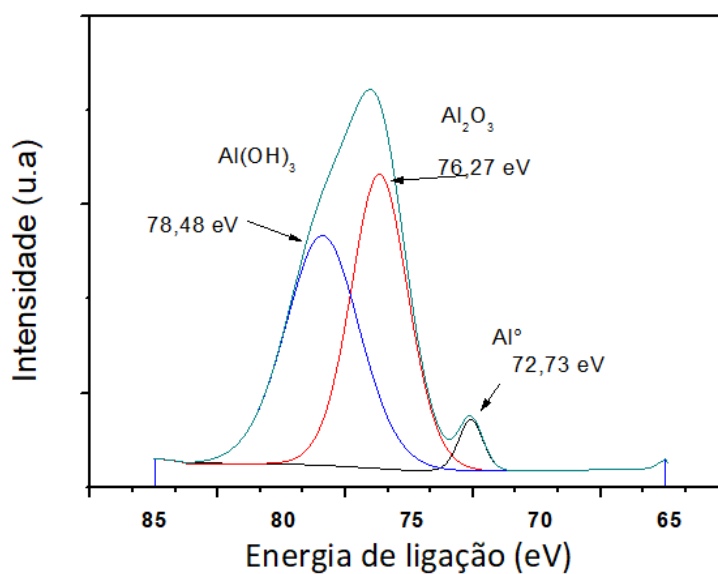
Fonte: Autor da tese.

Figura 68 - Espectro de alta resolução Ce 3d5 da amostra Sol-Gel/Ce – Risco.



Fonte: Autor da tese.

Figura 69 - Espectro de alta resolução Al 2p da amostra Sol-Gel/Ce – Risco.



Fonte: Autor da tese.

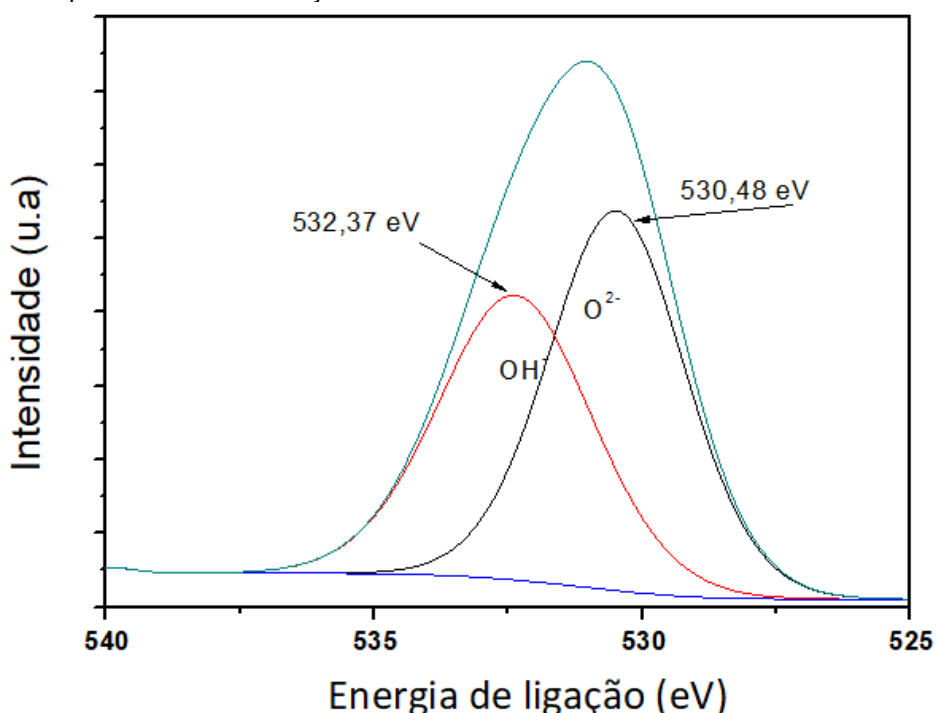
Tabela 25 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do Al 2p para a amostra Sol-Gel/Ce–Risco.

Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
Al ⁰	72,73	1,1	340,5	3,56
Al ₂ O ₃	76,27	2,59	4573,37	47,88
Al(OH) ₃	78,48	3,37	4632,03	48,56

Fonte: Autor da tese.

A Figura 70 apresenta o espectros de alta resolução do O 1s para a amostra Sol-Gel/Ce – Risco medido na região do defeito. O espectro foi deconvoluído com dois componentes. O pico referente ao O^{2-} (530,48 eV) é mais intenso quando comparado com a amostra tratada com Sol-Gel/Ce, Figura 71, e a proporção da ligação O^{2-} apresentada pela Tabela 26 em 54,12% é superior à apresentada na amostra Branco (20,12%), Tabela 3, isso apresenta o sinal da oxidação da superfície exposta ao meio corrosivo. A quantidade indicada no espectro do Al 2s, Tabela 25, indica a 47,88% atribuído ao Al_2O_3 , enquanto ligação O^{2-} , apresentada pela tabela 10, em 54,12% o que sugere a formação de outros óxidos na superfície, os quais podem ser óxidos mistos de alumínio e cério precipitados sobre as áreas catódicas.

Figura 70 - Espectro de alta resolução do O 1s da amostra Sol-Gel/Ce - Risco.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 26 – Picos obtidos do espectro de alta resolução do O 1s da amostra Sol-Gel/Ce - Risco.

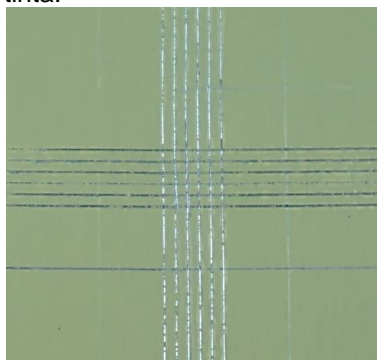
Nome	Pico BE	FWHM eV	Área (P) CPS.eV	Atômico %
O^{2-}	530,48	2,98	166663	54,13
OH^-	532,37	3,37	141040,3	45,87

Fonte: Autor da tese.

5.8 Avaliação da adesão entre a superfície com tratamento Sol-Gel/Ce e camada de verniz

Qualquer tratamento da superfície que vise a posterior aplicação de revestimentos orgânicos, tem como necessidade fundamental conferir aderência entre o substrato e a tinta. A avaliação da adesão entre a superfície pós-tratamento e o revestimento orgânico é, portanto, um teste de primordial importância. Neste estudo, após a seleção do tratamento com maior potencial para proteção contra a corrosão da liga AA2024- T3 Clad, qual seja, o tratamento Sol-Gel/Ce, foi aplicada uma camada com espessura de cerca de 35 μm de primer aeronáutico. Em seguida, a adesão foi avaliada conforme a norma ISO 2409:2013. Segundo esta norma, a classificação de máxima adesão, representa uma nota 0, a qual indica que não houve qualquer destacamento do revestimento com o uso de uma fita filamentososa na superfície com riscos, segundo ilustrado na Figura 13, seguido por sua retirada. Conforme mencionado, esta avaliação é necessária para garantir a ancoragem das tintas às superfícies tratadas, sendo esta propriedade uma função primária de um tratamento de conversão. Caso não haja adesão, o tratamento se torna inviável.

Figura 71 - Aspecto da superfície com tratamento Sol-Gel/Ce e camada de verniz (primer) após ensaio de adesão à camada de tinta.



Fonte: Autor da tese.

O resultado na Figura 71 mostra que não ocorreu destacamento do verniz (primer), sendo este preservado em todos os quadrados, o que caracteriza excelente adesão entre o verniz e o substrato. Este resultado indica que o tratamento proposto neste estudo proporciona alta adesão a filmes de tinta/verniz.

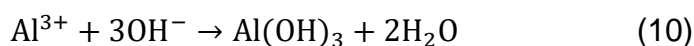
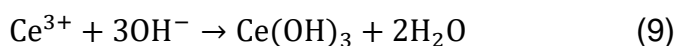
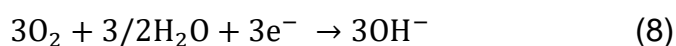
6 MECANISMOS

6.1 Mecanismo de formação da camada

Neste capítulo é proposto um mecanismo para a formação de um filme na superfície da liga de alumínio pelo tratamento proposto Sol-Gel/Ce. A observação da superfície por MEV e AFM, bem como sua análise química por XPS mostrou significativas modificações superficiais, tanto na morfologia quanto na composição química, e, conseqüentemente na resistência à corrosão da liga testada. A formação da camada ocorre pelo contato entre a solução de tratamento com a superfície (AA1230), sendo esta etapa seguida por etapa de cura. Apesar de o contato entre a superfície da liga e a solução ocorrer em uma única etapa, propõe-se que a formação da camada pelo tratamento desenvolvido ocorra em etapas visto que no tratamento estão envolvidos vários compostos cuja interação com a superfície deve ocorrer por processos distintos. É proposta deste estudo que a formação da camada superficial ocorra pelo crescimento de óxidos/hidróxidos no meio aquoso de tratamento a temperatura mais alta que a ambiente (70 -100 °C). Além do crescimento do óxido, há interação entre os precursores sol-gel e os produtos das reações entre o meio e a superfície os quais, durante a etapa de cura do precursor, formam uma camada coesa com propriedades de proteção contra a corrosão da superfície.

A Figura 72 representa a superfície da liga que é exposta à solução de tratamento Sol-Gel/Ce. O filme superficial é fino e composto de uma mistura de óxidos e hidróxidos de alumínio, $Al_2O_3/Al(OH)_3$ formados durante exposição ao ar. Nesta superfície recoberta por este filme há imperfeições, descontinuidades e heterogeneidades, algumas destas consistem de partículas intermetálicas, com tamanhos e formas variadas, ricas em ferro e silício. A literatura relata a presença de espécies estáveis, tais como Al-Fe e Al-Fe-Si, e espécies metaestáveis como Al_6Fe , Al_xFe , Al_9Fe_2 , Al_mFe , α -Al-Fe-Si, β -Al-Fe-Si, Al_3FeSi , e Al_4FeSi_2 (ANDREATTA et al., 2012, 2014; CAMPESTRINI; WESTING; WIT, 2001).

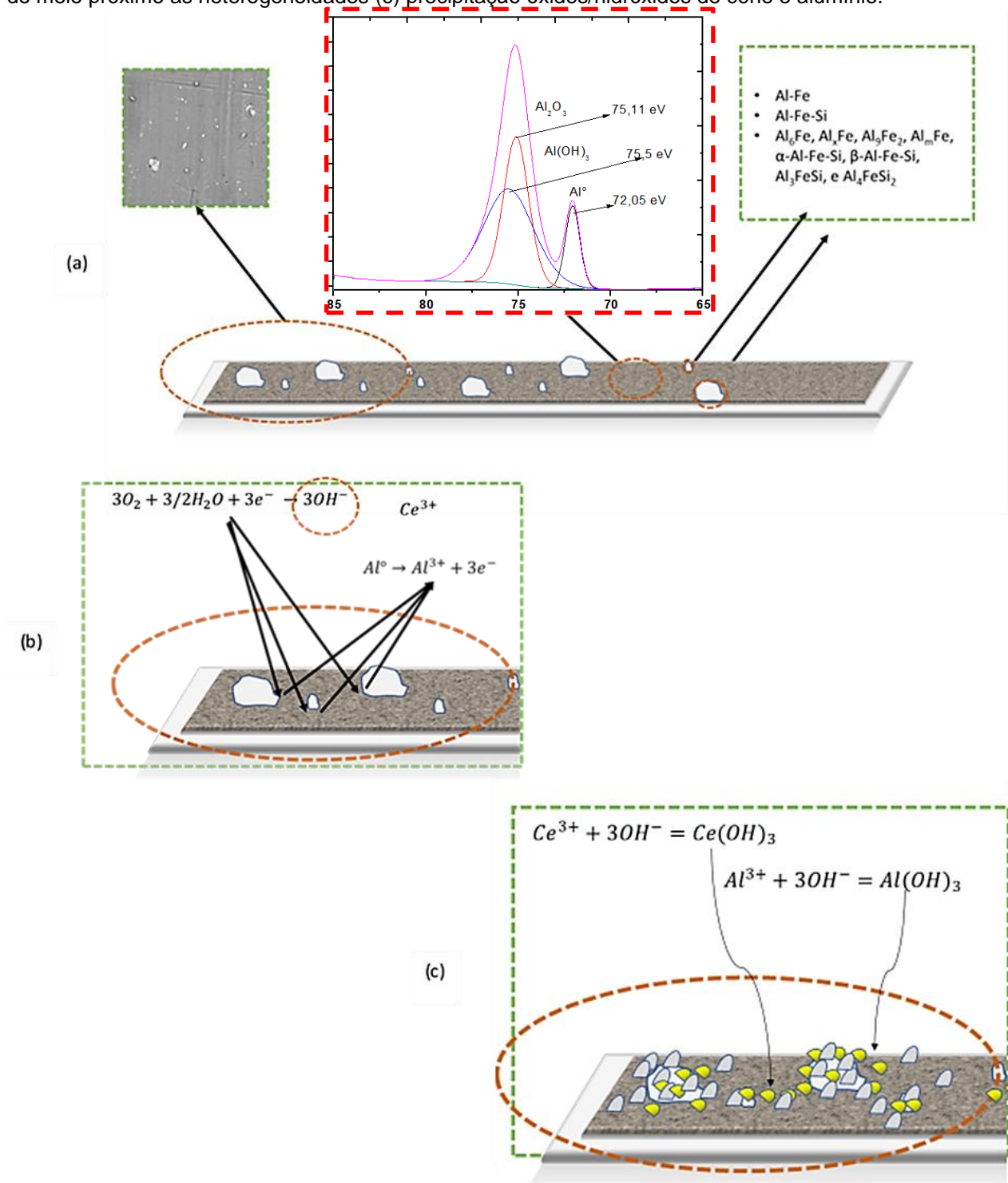
Quando em contato com a solução do tratamento Sol-Gel/Ce, nas regiões de contato entre as partículas intermetálicas e a matriz são criadas pilhas galvânicas que promovem reações eletroquímicas. As partículas intermetálicas, por serem ricas em Fe, apresentam comportamento catódico em relação à matriz de alumínio (anódica), ocorrendo o aumento local do pH. Este aumento local do pH na superfície dos precipitados cria uma zona de conversão onde ocorrem as reações que ocasionam a precipitação de óxidos/hidróxidos, conforme as reações (7), (8), (9) e (10):



As Figura 73 e 74 ilustram o mecanismo de precipitação dos óxi/hidróxidos na superfície da liga estudada, onde, na Figura 72 (a) mostra a superfície da liga e as partícula intermetálicas ricas em Fe e Si. A Figura 72 ilustra a nucleação das reações anódicas na matriz causando a liberação de cátions Al^{3+} para a solução, reação (7), enquanto a reação (8) representa a reação catódica que ocorre predominantemente sobre as partículas intermetálicas. A consequência dessas reações é o aumento local do pH favorecendo a formação de uma camada de conversão. Devido ao pH alcalino e presença de íons Al^{3+} provenientes da reação anódica, e do Ce^{3+} , presente na solução de tratamento, as reações (9) e (10) são desencadeadas e levam a precipitação dos hidróxidos na região próxima aos intermetálicos, Figura 72 (b) e (c). A composição da superfície sobre as partículas intermetálicas foi avaliada por EDS, antes e após o tratamento. Foi evidenciada a presença de Al e Ce sobre as partículas ricas em Fe, seja antes do ensaio, indicando que os precipitados se formam durante o tratamento, e em maior quantidade, após o ensaio de exposição ao meio corrosivo, sugerindo que

a precipitação de produtos insolúveis de Ce continua durante o processo de corrosão.

Figura 72 - Mecanismo de precipitação do hidróxido de cério e alumínio sobre os precipitados intermetálicos; onde (a) Característica da superfície, (b) reações eletroquímicas e alcalinização do meio próximo as heterogeneidades (c) precipitação óxidos/hidróxidos de cério e alumínio.



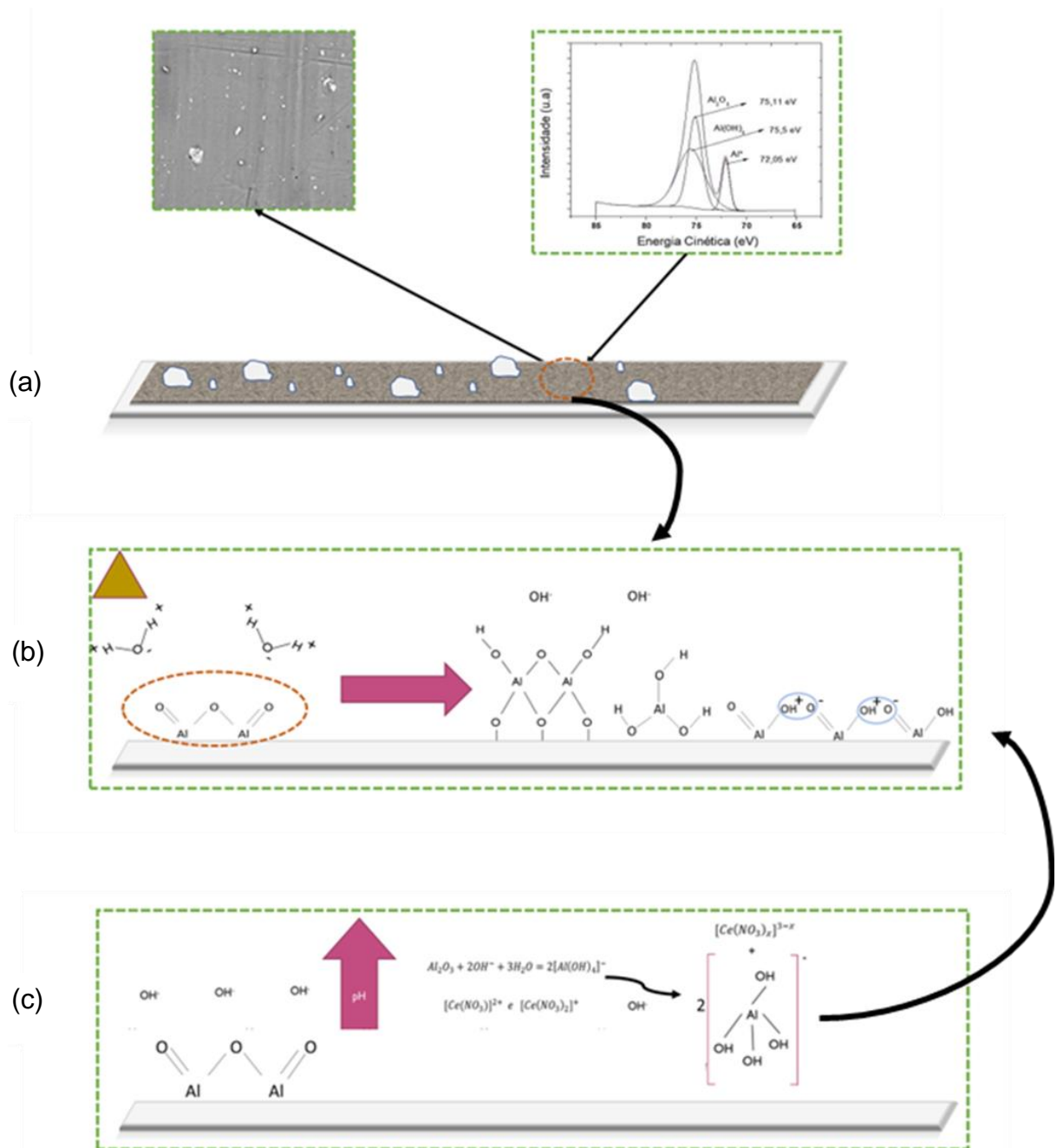
Fonte: Autor da tese.

Simultaneamente, por processo hidrotérmico (70 °C), a camada fina formada ao ar, Figura 73 (a) e composta de óxidos de alumínio é hidrolisada, o que é favorecido pela energia fornecida pelo aquecimento. As ligações duplas entre Al e O, presentes no filme de Al_2O_3 , são quebradas e, posteriormente, há formação de um filme modificado. Figura 73 (b) A literatura sugere que tratamentos hidrotérmicos nas ligas de alumínio resultam em filmes de pseudo-boemita e boemita a partir do Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde $\text{AlO}(\text{OH})$ e $(\text{HO-Al}(-\text{O})_2\text{Al}-\text{OH})$ são ligados por pontes de hidrogênio. A boemita e pseudo-boemita se formam juntamente com o óxido e hidróxido de alumínio quando expostos a meios aquosos aerados, principalmente, em certas temperaturas, Figura 73 (b) (HINDER et al., 2014; IZALTINO; COSTA; TOMACHUK, 2016; KLUMPP et al., 2019; MACHADO et al., 2019).

É importante observar que a camada apresentada nas micrografias em altas magnificações (50.000 vezes), apresentou estruturas com formato de nódulos e com tamanhos que variaram entre 100 nm e 1 μm (Figura 36). A morfologia observada indica alteração, uma vez que a boemita formada pelo tratamento hidrotérmico convencional apresenta estrutura lamelar. A literatura tem relatado que a forma e tamanho das nanoestruturas de boemita formadas no processo hidrotérmico são muito influenciadas pelo pH, presença de ânions e temperatura (HE; ZHU, 2009; HINDER et al., 2014; IZALTINO; COSTA; TOMACHUK, 2016). A forma nodular da nanoestrutura pode ser atribuída à presença de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na solução de tratamento e ao pH levemente ácido. He et al (2009) observaram em seu estudo que durante o tratamento hidrotérmico em solução com nitrato e pH 4, ocorria a formação de partículas não lamelares e com comprimento de aproximadamente 100 nanômetros. He et al (HE; ZHU, 2009) atribuíram o formato diferenciado ao pH do meio e à atração eletrostática entre o ânion de nitrato e a superfície da boemita. A boemita exibe uma estrutura lamelar dentro de uma simetria ortorrômbica, com camadas constituídas por $(\text{O}-\text{Al}-\text{OH}-\text{HO}-\text{Al}-\text{O})$. A adsorção do nitrato livre à hidroxila, na forma $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$, faz com que a morfologia da boemita em crescimento seja alterada (HE; ZHU, 2009). Os precursores à base de silano, presentes em solução, também devem

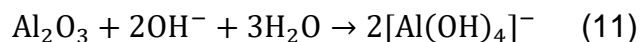
ser atraídos eletrostaticamente pela boemita e adsorvidos nesta estrutura em formação, influenciando o crescimento da camada.

Figura 73 - Mecanismo de formação da camada modificada nas regiões livres de precipitados, onde (a) Característica da superfície, (b) Formação do filme por processo de boemitização e (c) precipitação dos complexos formados pela reação do tetrahidróxido de alumínio e complexos de carga positiva decorrentes do nitrato de cério em solução.



Fonte: Autor da tese.

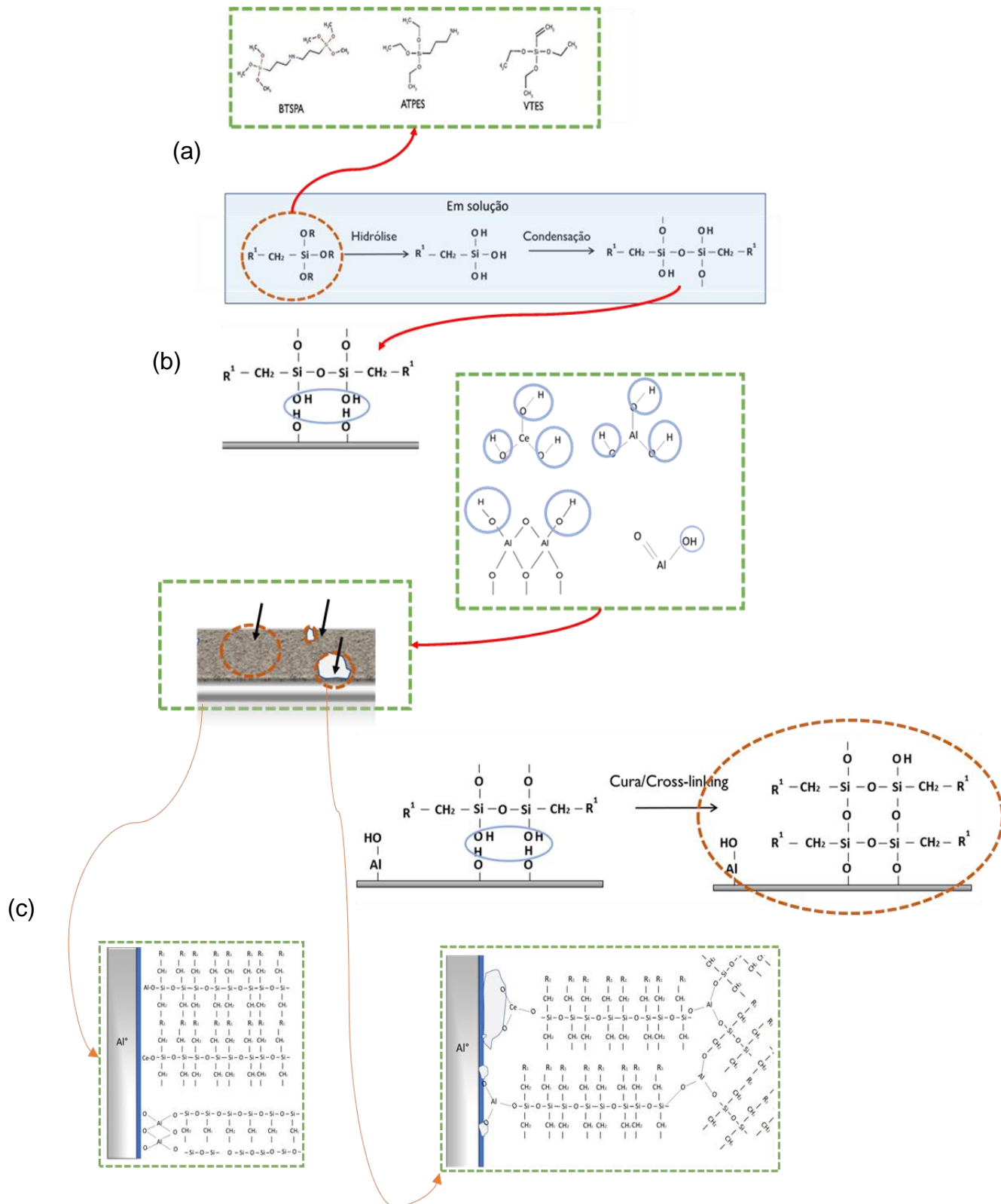
A alcalinização localizada resulta em ataque à camada de óxido, dando início ao processo de formação do tetra hidróxido de alumínio, segundo a reação (11) (NIROUMANDRAD; ROSTAMI; RAMEZANZADEH, 2015).



A literatura relata que o Ce, quando em solução contendo nitratos, possui a capacidade de formar complexos, tais como $[\text{CeNO}_3]^{2+}$ e $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2]^+$, (MARCUS; 1961; SASTRI; BÜNZLI, 2003), os quais podem ser incorporados à camada formada. Tais complexos, por serem carregados positivamente, podem reagir com o tetrahidróxido de alumínio, carregado negativamente. A reação destes complexos resulta na precipitação de complexos mistos de alumínio e cério, juntamente com os óxidos/hidróxidos formados pela hidrólise. Deste modo, a presença do cério contribui para a modificação do processo de boemitização, conforme indicado na Figura 73 (c).

Os resultados de caracterização da camada formada pelo tratamento Sol-Gel/Ce por XPS e EDS apontaram para uma camada mista, contendo oxi-hidróxidos de Ce e Al, além do fato que a literatura tem relatado a interação entre estes elementos, Ce-Al-O, na formação de camadas de Ce em ligas de alumínio (DABALÀ; RAMOUS; MAGRINI, 2004; HARVEY, 2013; HUGHES et al., 2009; RIVERA et al., 2004). Simultaneamente ao processo de precipitação de óxido/hidróxidos descritos anteriormente, há a interação entre os precursores Sol-Gel, de base silanos, utilizados na solução de tratamento (mistura de três precursores à base de silício com radicais alcóxidos compostos de ésteres de silício). São eles o BTSPA, APTES e VTES, hidrolisados e condensados a bis-silanóis em solução aquosa no momento da fabricação da solução de tratamento. Estes precursores possuem especial afinidade por grupos hidroxila disponíveis no substrato inorgânico. Conforme analisado por XPS ocorre precipitação dos óxidos/hidróxidos mistos de cério e alumínio, e, desta forma, os precursores à base silano adsorvem nos grupos hidroxilas presentes no substrato e nos grupos recém-formados, como proposto na Figura 74.

Figura 74 - Mecanismo de silanização do sol-gel e interação dos grupos formados com a superfície. Onde (a) precursores e mecanismo de hidrólise e condensação, (b) hidroxilas disponíveis para quimisorção e (c) reticulação do filme.



Fonte: Autor da tese.

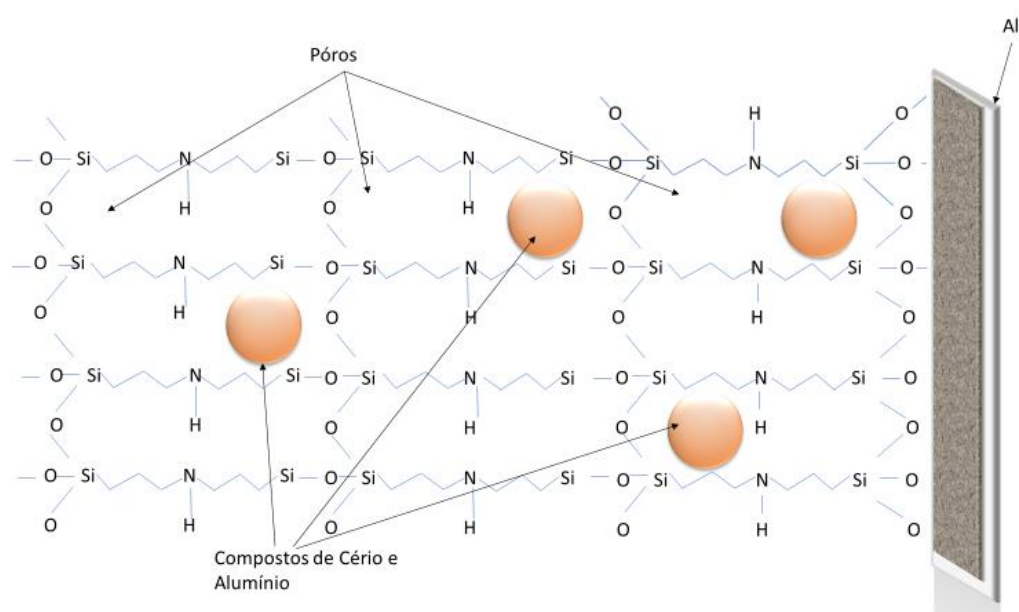
Conforme indicado na Figura 74 (a), os precursores são hidrolisados e condensados previamente, na etapa de preparo da solução de tratamento. Em seguida, quando a solução de tratamento entra em contato com a superfície da liga, os grupos hidroxila presentes nos bis-silanos, são adsorvidos aos grupos hidroxila disponíveis, provenientes dos oxi/hidróxidos de cério e alumínio formados durante imersão na solução de tratamento, e os hidróxidos já existentes na superfície, como indica a Figura 74 (b). É importante ressaltar que as hidroxilas estão disponíveis em vários locais, por exemplo, na matriz, na solução, na região vizinha às partículas intermetálicas e, também sobre estas partículas. Durante o processo de secagem, tem início a reticulação do filme, conforme proposto na Figura 74 (c), dando origem a uma camada híbrida, orgânica/inorgânica e modificada com óxidos, hidróxidos e compostos de cério e alumínio, tais como nitratos, em uma rede polimerizada de siloxano. Esta camada apresenta estrutura nodular com morfologia de semi-esferas, conforme foi observado por AFM.

Análise por XPS indicou a presença de Ce nas superfícies mais externas da camada formada, e em dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} . Estudos cujos resultados foram relatados na literatura também identificaram íons de Ce na camada externa de ligas de Al, e nestes dois estados de oxidação (GARCIA-HERAS et al., 2004; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; YASAKAU et al., 2014).

O mecanismo de incorporação de espécies do meio e de produtos de reações na superfície à camada formada, pode ser explicado pelo encapsulamento e/ou aprisionamento na rede de sol-gel. Isto é ilustrado pela composição do filme formado a partir de bis-silanos que desenvolvem ligações químicas complexas, e com facilidade de “encapsular material” em suas porosidades, conforme indicado na Figura 75. Os precursores sol-gel utilizados neste estudo (VS, BTSPA e APTES) foram escolhidos também pela presença do grupo amina em sua composição o que favorece a incorporação de metais de transição em sua estrutura (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; WITTMAR et al., 2012). É possível que, além de seu aprisionamento nas porosidades, o Ce participe das ligações químicas da camada, ficando disperso no filme de siloxano.

Vários são os produtos das reações entre a solução de tratamento e a liga de alumínio, por exemplo, óxidos/hidróxidos mistos de Ce e Al, complexos mistos produzidos pela reação entre o tetrahidróxido de alumínio e complexos de cério e nitrato. Estes produtos se precipitam na superfície e, durante o processo de cura, são encapsulados pelos precursores de sol-gel base silano ficando dispersos no filme de siloxano. Desta maneira, a matriz sol-gel atua como recipiente para as espécies formadas, incluindo compostos de Ce, dos quais íons de Ce são lixiviados para o meio corrosivo durante exposição da liga pós tratamento e com a camada/filme complexo superficial responsável pela proteção por efeito barreira.

Figura 75 - Encapsulamento dos compostos de Ce e Al nas porosidades da rede sol-gel.



Fonte: Autor da tese.

6.2 Mecanismo de proteção

O mecanismo de proteção pela camada formada durante o tratamento Sol-Gel/Ce é complexo, por se tratar de uma camada composta (compósito), com vários tipos de componente. Esta camada apresenta características de seus precursores e dos produtos das reações que resultam da interação entre solução de tratamento e material a ser protegido, inclusive do tratamento hidrotérmico

(boemitização) em solução com precursores de sol-gel base silano e composto de cério, no caso deste estudo, especificamente nitrato de cério.

Neste trabalho está sendo proposto um mecanismo para explicar a proteção conferida ao substrato pela camada superficial formada, composto por duas partes, quais sejam, proteção passiva e proteção ativa.

6.2.1 Proteção Passiva

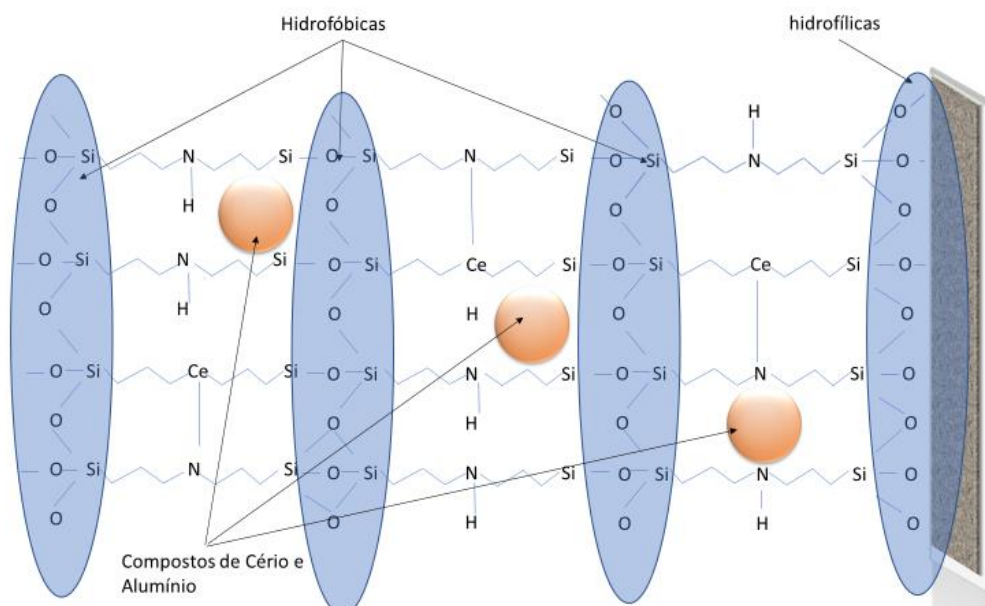
A proteção passiva baseia-se no efeito barreira de grande parte dos revestimentos protetores. A proteção por barreira representa a interposição de uma camada/filme entre o meio corrosivo e o substrato metálico, impedindo ou dificultando o contato direto entre eles e, conseqüentemente, as reações de corrosão (OOIJ et al., 2005; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; WU et al., 2010). O tratamento Sol-Gel/Ce de fato resultou na formação de uma camada com baixo índice de defeitos, como observado pelas técnicas microscópicas, com grande quantidade de precipitados nodulares, que recobrem a superfície.

O efeito barreira provido pelo tratamento Sol-Gel/Ce é majorado devido a características do filme formado. Em primeiro lugar, a formação de nanoestruturas modificadas com óxi-hidróxidos de cério e alumínio, insolúveis em água os quais dificultam o acesso do meio corrosivo ao substrato. Em segundo lugar, os precursores alcóxidos (bis-silanos), os quais geram porosidades na rede do siloxano. Os poros formados na cura do siloxano possuem capacidade de encapsular água, e espécies corrosivas, como íons cloreto, (CHILD; VAN OOIJ, 1999; GANDHI; SINGH; OOIJ, 2015; PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; YASAKAU et al., 2014; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018), mas também espécies que atuam como inibidores de corrosão, ou seja, compostos de cério. Em terceiro lugar, o filme resultante do tratamento Sol-Gel/Ce apresenta hidrofobicidade. Esta propriedade tem sido destacada como uma das mais importantes dos filmes sol-gel à base de silanos na proteção à corrosão (HU et al., 2007; OOIJ et al., 2005; WU et al., 2010).

A superfície com o tratamento Sol-Gel/Ce apresentou a maior hidrofobicidade entre os tratamentos testados, o que foi indicado pela medida de ângulo de contato e tensão superficial. Esta característica deve ser atribuída ao fato de as ligações do tipo Si-O-Si serem estáveis e possuírem carácter hidrofóbico (CHILD; VAN OOIJ, 1999; OOIJ et al., 2005).

O filme formado a partir de precursor BTSPA proporciona uma rede de ligações hidrofóbicas, Figura 76, que dificulta o acesso do eletrólito às ligações hidrofílicas de Al-O-Si. A modificação do filme Sol-gel pelo Cério resultou em aumento de hidrofobicidade, o que pode ser atribuído à incorporação do Cério no retículo do filme, proporcionando uma camada mais coesa, e, portanto, menos defeituosa. A literatura tem relatado aumento da hidrofobicidade devido a adição de íons de terras raras que favorecem o *cross-link* promovendo o processo de ligações cruzadas da camada de silano, na etapa de polimerização (PALOMINO et al., 2008, 2009; YASAKAU et al., 2014; YASAKAU; FERREIRA; ZHELUDKEVICH, 2018). O aumento da reticulação, ou “*cross-link*”, ocorre devido ao Cério formar, junto ao filme de siloxano, ligações do tipo Ce-Si e Ce-O e, com isso, diminuir a quantidade de defeitos.

Figura 76 - Ligações hidrofóbicas e hidrofílicas no filme de siloxano.

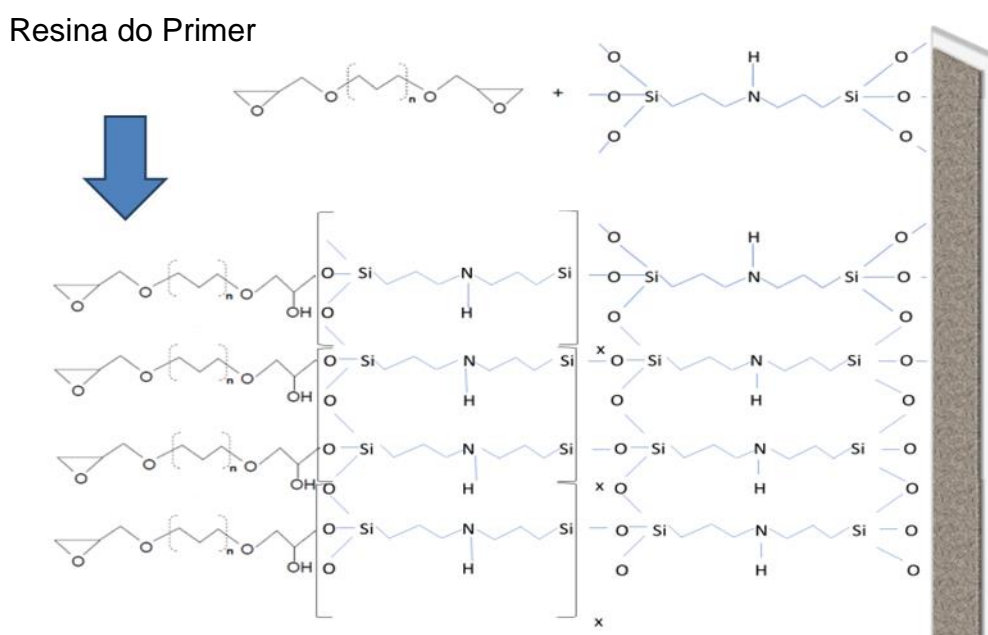


Fonte: Autor da tese.

O revestimento resultante do processo Sol-Gel/Ce mostrou também excelente adesão a um filme de verniz. Esta é proporcionada pelos revestimentos de precursores base silanos, sendo a adesão considerada a principal propriedade para garantir o efeito barreira de todo o revestimento.

A presença do grupo aminofuncional nos precursores base bis-silanos (BTSPA, APTES e VTES) utilizados no tratamento Sol-Gel/Ce proporciona excelente adesão a resinas base poliuretano e epóxi, os quais estão presentes nos primers (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015). A Figura 77 apresenta o esquema de ligação entre o componente da resina e o filme de siloxano, qual seja, através de ligações químicas covalentes (AHAGON; GENT; SCIENCE, 1976; CHILD; VAN OOIJ, 1999; GANDHI; SINGH; OOIJ, 2015; JIANG et al., 2015b). A adesão também é responsável por evitar a propagação da corrosão em defeitos, por exemplo, a partir de um risco, ou ponto de ruptura mecânica. A boa adesão entre o *primer* e a liga evita que a corrosão se espalhe pela superfície sob o filme de revestimento, ficando esta restrita à área exposta. Em casos de baixa adesão, ocorre delaminação no entorno do risco, o que resulta em áreas crescentes de exposição ao meio corrosivo.

Figura 77 - Esquema de alta adesão entre filme de siloxano e primer (camada de verniz).



Fonte: Autor da tese.

6.2.2 Proteção ativa

O desempenho anticorrosivo a longo prazo observado pelo tratamento Sol-Gel/Ce, seja pelos resultados do ensaio de névoa salina de longa duração, ou a indicação de aumento de impedância eletroquímica e do comportamento capacitivo com o tempo de ensaio, bem como a indicação de diminuição da corrente na região exposta do substrato com o tempo de exposição ao meio corrosivo, sugere que a camada formada por este tratamento apresenta proteção ativa e capacidade de reparo da resistência à corrosão em regiões frágeis do material. Esta capacidade de reparo é proporcionada pela incorporação de Cério na camada formada, bem como pela distribuição do Cério pela camada formada. A literatura tem relatado a capacidade de auto cura causada por terras raras, dentre elas o Cério (HARVEY, 2013; HUGUES, A.E. TAYLOR, R.J. NELSON, K.J.W. HINTON, B.R.W. WILSON, 1996; IZALTINO; COSTA; TOMACHUK, 2016; KULINICH; AKHTAR, 2012; PINC et al., 2010).

Íons de cério lixiviados no meio podem interagir com íons hidroxila resultantes da reação de redução do oxigênio, ou seja, interação esta promovida pela variação do pH na região (CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010; PINC et al., 2010).

Este estudo propõe que a camada formada pelo tratamento Sol-Gel/Ce é composta de uma parte mais interna, em contato com o substrato metálico, qual seja, filme de óxido/hidróxido formado ao ar e crescido na superfície durante o tratamento Sol-Gel/Ce; uma segunda parte, mais externa, correspondente a um filme compósito, orgânico (silano) e inorgânico (produtos óxidos/hidróxidos, seja de cério ou de alumínio, boemita e pseudoboemita modificados pela presença de cério, e produtos das reações do meio com a superfície formados durante o tratamento. Essa camada, apesar de ser relativamente compacta, apresenta porosidades e heterogeneidades em sua estrutura, as quais diminuem sua resistência à corrosão. Propõe-se que o cério seja incorporado tanto à camada mais interna, por adsorção, na forma de nitrato de cério ou íons de cério, às hidroxilas das camadas mais externas do filme óxido/hidróxido, como à estrutura

do filme compósito (camada mais externa) e, eventualmente nas paredes dos defeitos/porosidade desta camada.

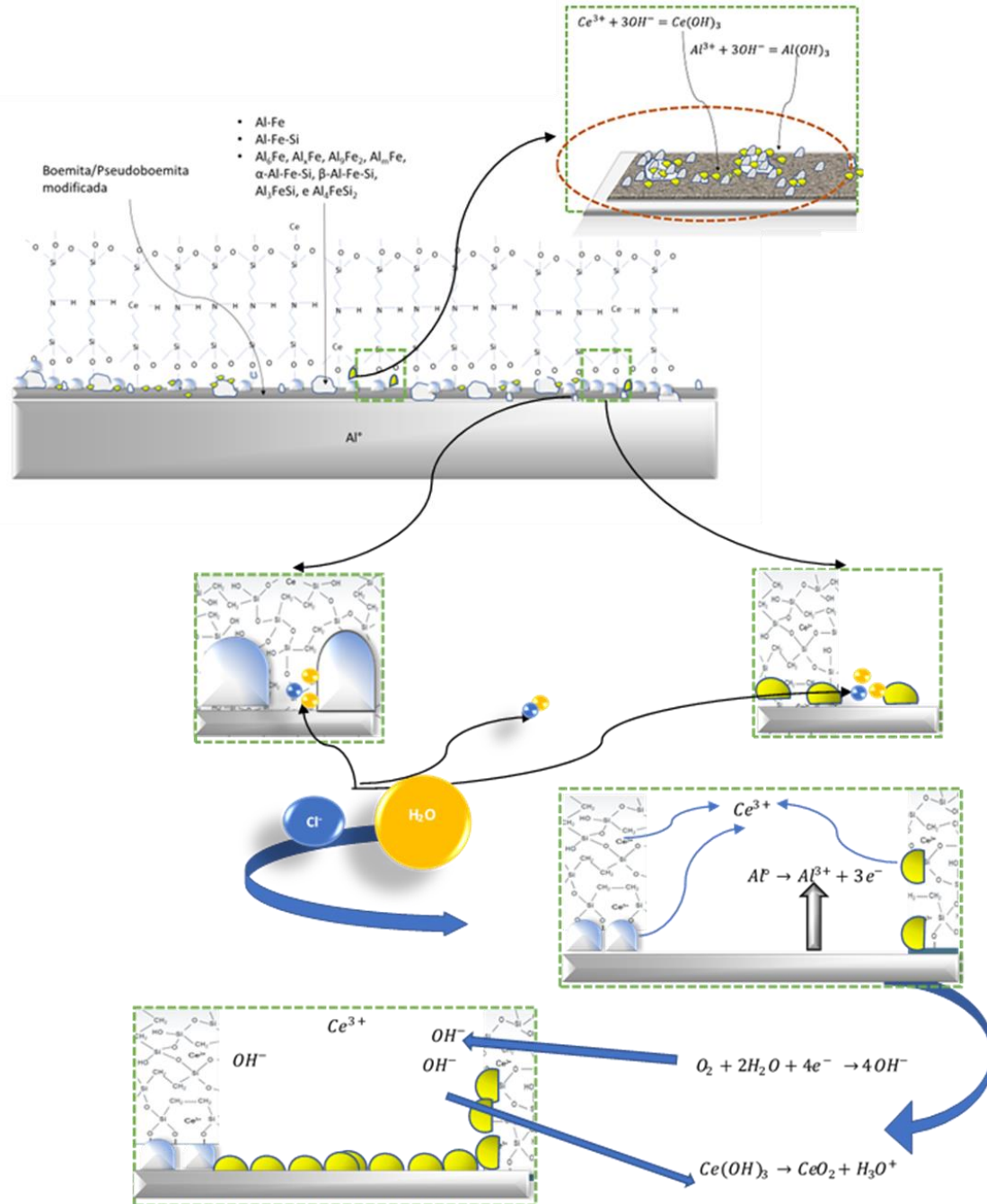
Nos resultados de EIE foram indicadas três constantes de tempo, sendo que a constante a mais altas frequências é atribuída à camada mais externa, ou seja, filme compósito composto por nanoestruturas nodulares no qual cério é incorporado que interage com os produtos formados durante a reação do meio com a liga, e a camada mais interna de óxido/hidróxidos/boemita/pseudo boemita modificada com cério e, a terceira constante, referente à interface entre o substrato e o meio corrosivo que penetra via defeitos/porosidade.

A proteção ativa tem início quando o eletrólito (meio agressivo) entra em contato com o substrato pelos defeitos/porosidades na camada. O processo de corrosão tem início devido à formação de micropilhas galvânicas entre as partículas intermetálicas na microestrutura do material do Clad e a matriz do Clad (liga de Al 1230). No caso deste estudo, as partículas atuam como áreas catódicas, enquanto a matriz, como regiões anódicas. Neste processo, são liberados para o meio íons hidroxila e íons de alumínio. O cério incorporado ao revestimento Sol-Gel/Ce também é liberado para o meio na forma de íons na região dos defeitos na camada do revestimento. Este processo resulta em aumento do pH e leva à precipitação de hidróxidos de cério e alumínio sobre as áreas catódicas. Ao se restringir a atividade eletroquímica catódica, as reações anódicas também são inibidas, caracterizando a proteção ativa, promovendo a proteção prolongada observada nos resultados de SST, SVET, EIS, POL e ensaios de imersão, e ilustrada na Figura 78. Este mecanismo parte do pressuposto que as espécies de Ce são insolúveis em meios com pH maiores que 2 (CASTANO; KEEFE; FAHRENHOLTZ, 2015; HELLER; FAHRENHOLTZ; O'KEEFE, 2010).

O modelo proposto foi baseado nos resultados dos vários ensaios adotados neste estudo, mas vale ressaltar o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica que foi monitorado em função do tempo, onde as resistências atribuídas às camadas, mais interna e mais externa, diminuíram com o tempo, enquanto que a resistência associada aos processos de transferência de carga

ou difusionais, aumentou continuamente com o tempo de exposição ao meio corrosivo, qual seja, a resistência à corrosão do substrato. A disponibilidade do cério na região dos defeitos proporciona o crescimento de um filme óxido/hidróxido que é insolúvel, dificultando as reações catódicas e, conseqüentemente, as anódicas.

Figura 78 - Mecanismo de proteção ativa proposto neste estudo para a liga AA2024-T3 Clad.



Fonte: Autor da tese.

7 CONCLUSÕES

O tratamento desenvolvido neste estudo frente à corrosão da liga AA2024-T3 Clad foi caracterizado quanto à morfologia, composição e comportamento eletroquímico, tanto por técnicas eletroquímicas globais, como locais. Os resultados obtidos permitiram se chegar às seguintes conclusões:

1. Todos os tratamentos testados neste estudo ofereceram proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3 Clad, porém as características de proteção variaram com o tipo de tratamento testado;
2. Foi observado efeito sinérgico entre a camada formada pelo tratamento Sol-gel testado e o composto de cério adicionado à solução no tratamento Sol-Gel/Ce;
3. O tratamento Sol-Gel/Ce que foi realizado em uma única etapa, proporcionou excelentes resultados de proteção contra a corrosão do material estudado;
4. A proteção se deu por efeito barreira e por mecanismo de proteção ativa eletroquimicamente que resultou na inibição dos processos de corrosão durante exposição a meios agressivos;
5. Os resultados mostraram desempenhos comparáveis entre o tratamento selecionado, Sol-Gel/Ce e o tratamento de conversão em solução contendo íons de cromo hexavalente, os quais são comprovadamente efetivos na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio;
6. Além de apresentar um processo amigável ao meio ambiente e à saúde, outra grande vantagem do tratamento proposto, além de resultar em desempenho similar ao dos revestimentos de conversão com cromo hexavalente, é a obtenção da camada de proteção em um processo de única etapa. Vale ressaltar que não se faz necessária a desoxidação (*desmutting*) e ativação da superfície da liga AA2024-T3 Clad antes do tratamento, apenas a remoção de óleos e graxas. Estas vantagens resultam em economia de tempo e de recursos, uma vez que não são necessárias a montagem de tanques para estágios de limpeza e ativação a superfície.

7. O tratamento proposto representa uma alternativa viável economicamente e tecnologicamente para a substituição de tratamentos hexavalentes à base de cromo da liga estudada.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros, em continuação a este estudo são:

1. Estudar a morfologia e a composição química do filme formado pelo tratamento Sol-Gel/Ce após vários tempos de exposição ao meio corrosivo de forma a monitorar a evolução da camada, seja através da observação de topo da superfície ou da seção transversal.
2. Avaliar a degradação da superfície da liga AA2024-T3 Clad com tratamento Sol-Gel/Ce e tinta em função do tempo de exposição a meios corrosivos.
3. Investigar a penetração da corrosão na superfície após o tratamento Sol-Gel/Ce em função do tempo de ensaio.
4. Caracterizar a camada formada pelo tratamento Sol-Gel/Ce selecionado neste estudo para substituição das camadas de conversão de cromato com íons de cromo hexavalente pelas técnicas de GDOES e RAMAN.
5. Analisar os íons liberados em solução na região próxima aos defeitos intencionalmente feitos no filme para exposição da superfície, pela técnica Scanning Ion-Selective Electrode Technique (SIET).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, M. L.; WATTS, J. F.; DIGBY, R. P. The adsorption of alkoxy silanes on oxidised aluminium substrates. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 18, n. 3, p. 179–192, 1998.

AHAGON, A.; GENT, A. N.; SCIENCE, P. Effect of Interfacial Bonding on the Strength of Adhesion. **Journal of Polymer Science: Polymer physics edition**, v. 13, n. 7, p. 1285–1300, 1976.

ANDREATTA, F. et al. Localized corrosion inhibition by cerium species on Clad AA2024 aluminium alloy investigated by means of electrochemical micro-cell. **Corrosion Science**, v. 65, p. 376–386, 2012.

ANDREATTA, F. et al. Volta potential of Clad AA2024 aluminium after exposure to CeCl₃ solution. **Corrosion Science**, v. 86, p. 189–201, 2014.

ARAMAKI, K. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a Ce(NO₃)₃ solution and modification with Ce(NO₃)₃. **Corrosion Science**, v. 47, n. 3, p. 1285–1298, 2005.

ARNOTT, D. R.; HINTON, B. R. W.; RYAN, N. E. Cationic-Film-Forming Inhibitors for the Protection of the AA 7075 Aluminum Alloy Against Corrosion in Aqueous Chloride Solution. **Corrosion**, v. 45, n. 1, p. 12–18, 1989.

BETHENCOURT, M. et al. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v. 238, n. 1–4 SPEC. ISS., p. 278–281, 2004.

BUCHHEIT, R. G. et al. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 8, p. 2621–2628, 1997.

BUCHHEIT, R. G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity. **Corrosion**, v. 46, n. 8, p. 610–617, ago. 1990.

BUCHHEIT, R. G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Electrochemical Behavior of the T1 (Al₂CuLi) Intermetallic Compound and its Role in Localized Corrosion of Al-2%Li-3%Cu Alloys. **Corrosion**, v. 50, n. 2, p. 120–130, fev. 1994.

- CABRAL, A. M. et al. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions Composition of the films formed. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 322–331, 2005.
- CAMPESTRINI, P. TERRYN, H HOVESTAD, A. DE WIT, J. H. . Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 365–381, 2004.
- CAMPESTRINI, P.; WESTING, E. P. M. VAN; ROOIJEN, H. W. VAN. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1853–1861, 2000.
- CAMPESTRINI, P.; WESTING, E. P. M. VAN; WIT, J. H. W. DE. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on AlClad 2024 aluminium alloy Part I : Nucleation and growth. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2553–2571, 2001.
- CAPELOSSI, V. R. et al. Corrosion protection of Clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 69–70, 2014.
- CARNEIRO, J. et al. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 1–2, p. 8–13, 2012.
- CASTANO, C. E.; KEEFE, M. J. O.; FAHRENHOLTZ, W. G. Cerium-based oxide coatings. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 69–76, 2015.
- CHEN, S. et al. Cerium-based Chemical Conversion Coating on Aluminum Alloy to Inhibits Corrosion in Chloride Solution. **International Journal of Electrochemical Society**, v. 10, p. 9073–9088, 2015.
- CHILD, T. F.; VAN OOIJ, W. J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 77, n. 2, p. 64–70, 1999.
- COSTENARO, H. et al. Corrosion Protection of AA2524-T3 Anodized in Tartaric-Sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-Gel Coating. **Key Engineering Materials**, v. 710, p. 210–215, 2016.

- DABALÀ, M.; RAMOUS, E.; MAGRINI, M. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 381–386, 2004.
- DE NICOLÒ, A. et al. Cerium conversion coating and sol-gel multilayer system for corrosion protection of AA6060. **Surface and Coatings Technology**, v. 287, n. 3, p. 33–43, 2016.
- DEMOPOULOS, J. Corrosion Resistance of Silane Coatings on Aluminum and Magnesium Alloys. **Honors Research Projects**, 551, 2017.
- DONATUS, U. et al. Correlation between corrosion resistance, anodic hydrogen evolution and microhardness in friction stir weldment of AA2198 alloy. **Materials Characterization**, v. 144, p. 99–112, 2018.
- DONATUS, U. et al. The effect of surface pretreatment on the corrosion behaviour of silanated AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 2, p. 275–289, 2019.
- DURSUN, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials and Design**, v. 56, p. 862–871, 2014.
- FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic – inorganic hybrid sol – gel coatings for metal corrosion protection : a review of recent progress. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 12, n. 1, p. 1–35, 2015.
- FRANQUET, A. et al. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non- functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1245–1255, 2003.
- GANDHI, J. S.; SINGH, S.; OOIJ, W. J. VAN. Evidence for formation of metallo-siloxane bonds by comparison of dip- coated and electrodeposited silane films. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 20, p. 1741–1768, 2015.
- GARCIA-HERAS, M. et al. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 219–224, 2004.
- GHARBI, O. et al. Chromate replacement: what does the future hold? **npj Materials Degradation**, v. 2, p. 23–25, 2018.
- GIBB, H. J. et al. Lung Cancer Among Workers in Chromium Chemical Production. **American journal of Industrial Medicine**, v. 38, p. 115–126, 2000.

- GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material ' s Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy. **ChemPhysChem**, v. 18, p. 1507–1512, 2017.
- HAMDY, A. S.; BECCARIA, A. M.; TRAVERSO, P. Corrosion protection of aluminium metal – matrix composites by cerium conversion coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 171–175, 2002.
- HARVEY, T. G. Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 248–269, 2013.
- HE, T.; ZHU, S. Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process : effects of pH and anions. **CrystEngComm**, v. 11, p. 1338–1342, 2009.
- HELLER, D. K.; FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J. The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 360–368, 2010.
- HINDER, S. J. et al. 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. February, p. 735–739, 2014.
- HINTON, B. R. W. ARNOT, D. R. RYAN, N. E. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride. **Corrosion Science**, v. 29, n. 8, 1989.
- HINTON, B.; ARNOT, D.; RYAN, D. THE CORROSION INHIBITION OF ZINC WITH CEROUS CHLORIDE ZINC COATINGS. **Corrosion Science**, v. 29, n. 8, p. 967–985, 1989.
- HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 180, p. 15–25, 1992.
- HINTON, B. R. W.; WILSON, L. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride. **Corrosion Science**, v. 29, n. 8, p. 967–985, jan. 1989.
- HOOSHMAND, S. et al. Electrochemical effects of silane pretreatments containing cerium nitrate on cathodic disbonding properties of epoxy coated steel. **Journal of Adhesion Science and TechnologyAdhesion Science and Technology**, v. 27, p. 2411–2420, 2013.
- HU, J. M. et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, n. 4, p. 265–271, 2007.

HUGHES, A. E. et al. Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe (III)–HF – HNO₃. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, p. 15–23, 2004.

HUGHES, A. E. et al. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al³⁺ ions. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 2927–2936, 2009.

HUGUES, A.E. TAYLOR, R.J. NELSON, K.J.W. HINTON, B.R.W. WILSON, L. Characterisation of surface preparation of 2024 aluminium alloy for conversion coating. **Materials Science and Technology**, v. 12, n. 11, p. 928–936, 1996.

IZALTINO, W.; COSTA, I.; TOMACHUK, C. R. Hydrothermal Surface Treatments with Cerium and Glycol Molecules on the AA 2024-T3 Clad Alloy. **Key Engineering Materials**, v. 710, p. 216–221, 2016.

JIANG, M. Y. et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024): Part 2: Mechanistic investigations. **Corrosion Science**, v. 92, p. 127–135, 2015a.

JIANG, M. Y. et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance. **Corrosion Science**, v. 92, p. 118–126, 2015b.

KIBEL, M. H. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: (EDS), D. J. O. ET A. (Ed.). **Surface Analysis Methods in Materials Science**. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2003. p. 175–201.

KLUMPP, R. E. et al. Influência da composição da solução de tratamento de superfície na resistência à corrosão da liga aa2024-t3. **Tratamento de Superfície**, v. 212, p. 23–28, 2019.

KULINICH, S. A.; AKHTAR, A. S. On Conversion Coating Treatments to Replace Chromating for Al Alloys : Recent Developments and Possible Future Directions 1. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 53, n. 2, p. 176–203, 2012.

LAKSHMI, R. V. et al. Effect of surface pre-treatment by silanization on corrosion protection of AA2024-T3 alloy by sol-gel nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 353–360, 2014.

LAKSHMI, R. V. et al. EIS and XPS studies on the self-healing properties of Ce-modified silica-alumina hybrid coatings: Evidence for Ce(III) migration. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 363–370, 2017.

LAU, D. et al. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, Part II: The role of localised reactions. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 2937–2945, 2009.

LEI, L. et al. Surface characterization of growth process for cerium conversion coating on magnesium alloy and its anticorrosion mechanism. **Surface and Interface Analysis**, v. 46, n. 8, p. 556–563, 2014.

LEI, L. et al. Applied Surface Science Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates. **Applied Surface Science**, v. 376, p. 161–171, 2016.

LUO, C. et al. Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium-copper-lithium alloy in sodium chloride solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 61–70, 2016.

MA, Y. et al. Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum-lithium alloy: The role of intermetallic particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 201–210, 2015.

MACHADO, C. DE S. C. et al. Effect of surface treatments on the localized corrosion resistance of the AA2198 - T8 aluminum lithium alloy welded by FSW process. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 12, p. 1231–1239, 2019.

MALFATTI, C. F. et al. The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. **Materials and Corrosion**, n. 9, p. 819–827, 2012.

MANGOLINI, F. et al. Accounting for Nanometer-Thick Adventitious Carbon Contamination in X - ray Absorption Spectra of Carbon-Based Materials. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 12258–12265, 2014.

MARCUS, Y.; ATOMIC, I.; COMMISSION, E. Anion Exchange of metal complexes - VII The lanthanides-Nitrate System. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 22, p. 141–150, 1961.

MONTEMOR, M. F. et al. The early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 3, p. 188–194, 2004.

MONTEMOR, M. F. et al. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 67–77, 2006.

MORETO, J. A. et al. Corrosion behavior of Al and Al-Li alloys used as aircraft materials. **Corros. Prot. Mater**, v. 31, n. 34, p. 60–64, 2012.

MRAD, M. et al. Effect of AA2024-T3 surface pretreatment on the physicochemical properties and the anticorrosion performance of poly(γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) sol-gel coating. **Surface and Interface Analysis**, v. 50, n. 3, p. 335–345, 2018.

NIROUMANDRAD, S.; ROSTAMI, M.; RAMEZANZADEH, B. Corrosion Resistance of Flaky Aluminum Pigment Coated with Cerium Oxides/hydroxides in Chloride and Acidic Electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2121–2130, 2015.

OOIJ, W. J. VAN et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes — An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005.

OSBORNE, J. H. et al. Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 217–225, 2001.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3–4, p. 384–392, 2003.

PALOMINO, L. E. M. et al. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 651–659, 2003.

PALOMINO, L. E. M. et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7496–7505, 2007.

PALOMINO, L. M. et al. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1258–1266, 2008.

PALOMINO, L. M. et al. Electrochemical study of modified cerium – silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1238–1250, 2009.

PANTELAKIS, S. G.; CHAMOS, A. N.; KERMANIDIS, A. T. A critical consideration for the use of Al-Cladding for protecting aircraft aluminum alloy

2024 against corrosion. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 57, n. 1, p. 36–42, 2012.

PHANASGAONKAR, A.; RAJA, V. S. Influence of curing temperature , silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 16, p. 2260–2271, 2009.

PINC, W. et al. Formation of subsurface crevices in aluminum alloy 2024-T3 during deposition of cerium-based conversion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 24, p. 4095–4100, 2010.

QUEIROZ, F. M. Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/T.85.2008.tde-17082009-152449. Acesso em: 2020-01-17

RIVERA, F. B. JOHNSON, B. Y. O'KEEFE, M. J. FAHRENHOLTZ, W. G. Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 349–356, 2004.

RIVERA, B. F. et al. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, n. 3, p. 349–356, 2004.

RODIC, P.; MILOSEV, I. Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium (III) and Cerium (IV) Salts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 163, n. 3, p. 85–93, 2016.

RODOSEK, M. et al. Ex situ IR reflection – absorption and in situ AFM electrochemical characterisation of the 1 , 2-bis (trimethoxysilyl) ethane-based protective coating on AA 2024 alloy ~. **Corrosion Science**, v. 102, p. 186–199, 2016.

ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 31–40, 2009.

ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol – gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, p. 301–311, 2010a.

ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Progress in Organic Coatings Optimization of hybrid sol – gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 2, p. 167–174, 2010b.

SÁNCHEZ-AMAYA, J. M. et al. XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation. **Surface & Coatings Technology**, v. 213, p. 105–116, 2012.

SASTRI, V. .; BÜNZLI, J. LANTHANIDE COMPLEXES. In: **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. 1. ed. Gloucester/Ontario: Elsevier, 2003. p. 284–286.

SCHMUTZ, P.; FRANKELT, G. S. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. **Journal of Electrochemical Society.**, v. 145, n. 7, p. 2285–2295, 1998.

SCHOLLES, F. H. et al. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1770–1780, 2006.

SCHRAM, T. et al. Study of the formation of chromate conversion coatings on AlClad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1–2, p. 76–85, 2002.

SHAO, M. et al. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. **Materials Science and Engineering**, v. A344, p. 323–327, 2003.

SHI, H.; LIU, F.; HAN, E. Corrosion behaviour of sol – gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 291–297, 2010.

SHIMIZU, K. et al. The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum : A ToF-SIMS and XPS study †. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. December 2009, p. 1432–1444, 2010.

- SIMÕES, A. M. et al. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3838–3849, 2007.
- SONG, D. et al. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on 2195Al-Li alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 4, p. 383–387, 2012.
- WITTMAR, A. et al. Hybrid sol – gel coatings doped with transition metal ions for the protection of AA 2024-T3. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 600–612, 2012.
- WU, L. et al. Electrodeposition of cerium (III) -modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3920–3926, 2010.
- XIAO, W. et al. Study on corrosion resistance of the BTESPT silane cooperating with rare earth cerium on the surface of aluminum-tube. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 117–122, 2010.
- YASAKAU, K. A. et al. Active Corrosion Protection by Nanoparticles and Conversion films of Layered Double Hydroxides. **Corrosion**, v. 70, n. 5, p. 436–445, 2014.
- YASAKAU, K. A.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. Sol-Gel Coatings with Nanocontainers of Corrosion Inhibitors for Active Corrosion Protection of Metallic Materials. In: KLEIN L., APARICIO M., J. A. (Ed.). . **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [s.l.] Springer, Cham, 2018. p. 2435–2471.
- 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 and Coatings Technology**, v. 270, p. 249–258, 2015.
- YOU, S. et al. Response of nanocrystalline cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3 to chloride environments. **Material Letters**, v. 61, p. 3778–3782, 2007.
- ZANDI, R.; VERBEKEN, K.; ADRIAENS, A. Progress in Organic Coatings Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol – gel coatings on 304L stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 463–473, 2012.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Self-healing protective coatings with “ green ” chitosan based pre-layer. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 4805–4812, 2011.

ZUCCHI, F. et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2853–2865, 2004.

ANEXOS

Anexo A - Valores quantitativos aplicados para elaboração do ajuste.

Tempo	Parâmetro	Valor	Erro	Erro %
48 h	CPE1-T Sil. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$5,96 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-7}$	2,7412
	CPE1-P Sil. (α)	0,91432	0,003195	0,34941
	R Sil (Ohms.cm ²)	1984	129,69	6,5368
	CPE2-T Int. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$1,69 \times 10^{-6}$	$2,57 \times 10^{-7}$	15,165
	CPE2-P Int. (α)	1,01	0,024787	2,4542
	R Int. (Ohms cm ²)	34803	5671,5	16,296
	CPE3-T Ox ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$9,58 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-7}$	15,542
	CPE3-P Ox (α)	1,093	0,036098	3,3027
	R Ox (Ohms.cm ²)	$2,21 \times 10^{+5}$	4170,8	1,8885
	W1-R	NA	NA	NA
	W1-T	NA	NA	NA
	W1-P	NA	NA	NA
168 h	CPE1-T Sil. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$6,76 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-7}$	2,5521
	CPE1-P Sil. (α)	0,91279	0,0030145	0,33025
	R Sil (Ohms.cm ²)	2046	130,18	6,3627
	CPE2-T Int. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$1,931 \times 10^{-6}$	$2,483 \times 10^{-7}$	12,852
	CPE2-P Int. (α)	1	0,021174	2,1174
	R Int. (Ohms cm ²)	41239	5373,8	13,031
	CPE3-T Ox ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$1,1565 \times 10^{-6}$	$1,336 \times 10^{-7}$	11,156
	CPE3-P Ox (α)	1,113	0,03294	2,9596
	R Ox (Ohms.cm ²)	$1,9212 \times 10^{+5}$	5069,5	2,637
	W1-R	0,00020987	NA	NA
	W1-T	$6,499 \times 10^{-6}$	NA	NA
	W1-P	0,6717	NA	NA
336 h	CPE1-T Sil. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$7,2226 \times 10^{-6}$	$7,694 \times 10^{-7}$	10,653
	CPE1-P Sil. (α)	0,89473	0,0127	1,4194
	R Sil (Ohms.cm ²)	828,3	91,046	10,992
	CPE2-T Int. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$4,24 \times 10^{+6}$	$8,963 \times 10^{-7}$	21,4
	CPE2-P Int. (α)	0,99083	0,031872	3,2167
	R Int. (Ohmsxcm ²)	5967	623,39	10,447
	CPE3-T Ox ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$2,281 \times 10^{-6}$	$1,852 \times 10^{-7}$	8,1197
	CPE3-P Ox (α)	0,9289	0,072633	7,8192
	R Ox (Ohms.cm ²)	$4,326 \times 10^{+5}$	8993,7	2,0788
672 h	CPE1-T Sil. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$8,14 \times 10^{-6}$	$7,37 \times 10^{-8}$	0,90597
	CPE1-P Sil. (α)	0,90862	0,00115	0,12661
	R Sil (Ohms.cm ²)	742	$1,57 \times 10^{+1}$	2,1107
	CPE2-T Int. ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$4,33 \times 10^{-06}$	$7,65 \times 10^{-8}$	1,7676
	CPE2-P Int. (α)	$9,68 \times 10^{-01}$	$2,48 \times 10^{-13}$	$2,57 \times 10^{-11}$
	R Int. (Ohms.cm ²)	$8,65 \times 10^{+03}$	1226,9	14,185
	CPE3-T Ox ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\alpha-1}$)	$1,19 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-8}$	6,7773
	CPE3-P Ox (α)	$1,19 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-8}$	6,7773
	R Ox (Ohms.cm ²)	$9,32 \times 10^{+5}$	18004	1,9311