

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MAYARA VELOSO LIMA

Influência do pós-tratamento em banho com íons Ce e H_2O_2 sobre a microestrutura e resistência à corrosão de camada anodizada em liga de Al com e sem clad.

São Paulo
2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

MAYARA VELOSO LIMA

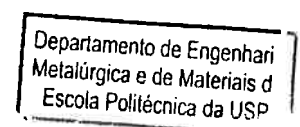
Influência do pós-tratamento em banho com íons Ce e H_2O_2 sobre a microestrutura e resistência à corrosão de camada anodizada em liga de Al com e sem clad.

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes de
Melo

São Paulo
2017



AGRADECIMENTOS

A Deus por me mostrar que por mais difícil que algo possa parecer, nada é impossível.

Ao meu orientador Prof. Hercílio Gomes de Melo por me deixar fazer parte da sua equipe de pesquisa, por sua orientação, paciência e tempo.

Ao meu co-orientador Oscar Ramirez por toda sua ajuda, por compartilhar seu tempo e conhecimento ao longo desses meses.

A todos do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP, que sempre me auxiliaram quando precisei.

A todos os professores que tive o prazer de conviver, pela dedicação e pelos ensinamentos ao longo desses anos de graduação.

Aos meus pais Lourival e Sonia, e toda minha família pelo amor, apoio e incentivo. Por confiarem em mim, e nunca medir esforços para me ajudar a realizar meus sonhos.

As minhas grandes amigas Jessica, Fernanda e Caroline, pelos diversos momentos de alegria, pelo incentivo e por terem tornado essa jornada mais fácil.

Por fim, para todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, meus agradecimentos.

RESUMO

A liga de alumínio 2024-T3 é bastante utilizada na indústria aeroespacial por sua relativa baixa densidade e boa resistência mecânica, resultado da sua microestrutura complexa. Porém, elas requerem um sistema de proteção eficiente para evitar danos por corrosão localizada, causada pela microestrutura complexa devida à adição de diversos elementos de liga e também aos tratamentos termomecânicos que visam aumentar sua resistência mecânica. A anodização é um processo eficiente para aumentar a resistência à corrosão de ligas de alumínio, e, na indústria aeroespacial, por mais de meio século este procedimento tem sido realizado em banho contendo cromato, seguido pelo tratamento comercial Alodine (que também contém cromato). Entretanto, processos de tratamento de superfície com sistemas à base de cromato, embora muito eficiente, devem ser banidos do uso industrial devido às características cancerígenas e poluentes deste íon.

Este projeto estudou o efeito de uma etapa de pós-tratamento em banho contendo íons Ce sobre a resistência à corrosão da liga 2024-T3 com e sem clad, anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA), a qual tem sido considerada como uma alternativa ambientalmente amigável às camadas anodizadas em banho de cromato. Foram investigadas as influências do tempo de pós-tratamento (20, 5 e 2 minutos) e da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução contendo íons Ce. As camadas produzidas tiveram suas resistências à corrosão avaliadas por EIS em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M. Documentação fotográfica e avaliação microestrutural por MEV-EDS foram empregadas para avaliar, respectivamente, os processos corrosivos na superfície e as microestruturas das camadas anodizadas antes e após os ensaios de imersão.

A avaliação microestrutural da liga 2024-T3 clad e anodizada mostrou que, exceto para o pós-tratamento por 20 minutos na solução com H_2O_2 , os pós-tratamentos empregados não alteram a morfologia da camada anodizada, deixando os poros abertos, o que é importante para a aplicação de revestimentos protetores. Por sua vez os ensaios de EIS mostraram que o pós-tratamento em solução contendo H_2O_2 por 2 e 5 minutos melhora a resistência à corrosão em relação à liga não pós-tratada ou pós-tratada com os outros sistemas. Os ensaios realizados com a liga não cladeada anodizada confirmaram que a microestrutura da liga diminui fortemente as propriedades anticorrosivas da camada de óxido, porém, evidenciaram que tanto

durante a etapa de anodização como durante os ensaios de corrosão o Ce precipita nas regiões defeituosas da camada de óxido, aumentando a proteção contra a corrosão proporcionada pela camada.

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

ABSTRACT

Aluminum alloy 2024-T3 is widely used in the aerospace industry due to its relatively low density and good mechanical strength resulting from its complex microstructure. However, they require an efficient protection system to avoid localized corrosion damage, caused by the complex microstructure due to the addition of several alloying elements and also to thermomechanical treatments that aim to increase its mechanical resistance. Anodizing is an efficient process to increase the corrosion resistance of aluminum alloys, and, in the aerospace industry, for more than half a century, this procedure has been carried out in baths containing chromates, followed by the commercial treatment Alodine (which also contains chromate). Nevertheless, surface treatment processes with chromate based systems, although very efficient, should be banned from industrial use because of the carcinogenic and pollutant characteristics of this ion.

This project studied the effect of a post-treatment step in a bath containing Ce ions on the corrosion resistance of the alloy 2024-T3 with and without clad, anodized in tartaric-sulfuric acid solution (TSA), which has been considered as an environmentally friendly alternative to chromate bath anodized layers. The influence of the post-treatment time (20, 5 and 2 minutes), and the addition of hydrogen peroxide (H_2O_2) to the solution containing Ce ions were investigated. The layers produced had their corrosion resistance evaluated by EIS as a function of the immersion time in 0.1M NaCl solution. Photographic documentation and microstructural evaluation by SEM-EDS were used to evaluate, respectively, the corrosive processes on the surface and the microstructures of the anodized layers before and after the immersion tests.

The microstructural evaluation of the clad and anodized 2024-T3 alloy showed that, except for the post-treatment for 20 minutes in the solution with H_2O_2 , the post-treatments employed do not alter the morphology of the anodized layer, leaving the pores open, which is important for the application of protective coatings. In turn, the EIS tests showed that the post-treatment in solution containing H_2O_2 for 2 and 5 minutes improves the corrosion resistance in relation to the non-post-treated or post-treated alloy with the other systems. The tests performed with the anodized non-clad alloy confirmed that the microstructure of the alloy strongly decreases the anticorrosive properties of the oxide layer, but showed that both during the anodizing stage and

during the corrosion tests Ce precipitates in the defective regions of the oxide layer, increasing the corrosion protection provided by the layer.

keywords: 2024-T3, tartaric sulfuric anodizing, EIS, intermetallics, cerium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do sistema completo de proteção contra a corrosão para o alumínio. De cima para baixo: topcoat, primer, pré-tratamento e substrato [12].	19
Figura 2: Seção transversal de uma camada anodizada mostrando a camada barreira, a parede da camada porosa e o diâmetro do poro [11].	20
Figura 3. Montagem experimental utilizada para o processo de anodização da liga 2024 – T3 com e sem clad.	28
Figura 4. Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024 – T3 com os diferentes pós-tratamentos, (a) visão geral com os equipamentos e (b) imagem aproximada da célula eletroquímica.	30
Figura 5. Morfologia superficial do corte transversal da liga 2024-T3 clad obtida por MEV com magnificação de (a) 150x e (b) 200x com determinações da espessura da camada clad.	32
Figura 6. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad para as regiões: (a) clad e (b) metal base.	32
Figura 7. Morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho de TSA obtida por MEV, com magnificação de (a) 50000x e (b) 500000x. (c) Corte transversal da liga anodizada com determinações da espessura da camada porosa.	33
Figura 8. Morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA obtida por MEV sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos (b) HW 20M, (c) Ce 20M, (d) CeP 20M, (e) CeP 5M, (f) CeP 2M.	35
Figura 9. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e sem pós-tratamento (UNS).	36
Figura 10. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento HW 20M	36
Figura 11. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce 20M.	37
Figura 12. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 20M.	37
Figura 13. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 5M.	38
Figura 14. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 2M.	38
Figura 15. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 clad sem pós-tratamento (UNS), em solução de NaCl 0,1 M, para tempos de imersão até 672 horas.	40

Figura 16. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento HW 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.	41
Figura 17. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento Ce 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.....	41
Figura 18. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.	42
Figura 19. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 5M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.....	42
Figura 20. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 2M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.....	43
Figura 21. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 4 horas de ensaio.	44
Figura 22. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 24 horas de ensaio.	45
Figura 23. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 72 horas de ensaio.	47
Figura 24. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 168 horas de ensaio.	47
Figura 25. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 336 horas de ensaio.	49
Figura 26. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 672 horas de ensaio.	49

Figura 27. Logaritmo do módulo de impedância para baixas frequências versus tempos de ensaio para a liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em TSA, sem (UNS) e com diferentes pós-tratamentos.....	50
Figura 28. Esquema de um circuito equivalente para uma camada de óxido poroso com selagem [41].	51
Figura 29. Circuito equivalente usado para ajustar os dados de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 anodizada em TSA com e sem os diferentes pós-tratamentos, (a) 4 – 168 horas, (b) 168 – 672 horas.....	51
Figura 30. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS) como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	53
Figura 31. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento HW 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	53
Figura 32. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento Ce 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	54
Figura 33. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	54
Figura 34. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 5M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	54
Figura 35. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 2M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	55
Figura 36. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e sem pós-tratamento (UNS) após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.	56
Figura 37. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce 20M após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.	56
Figura 38. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento CeP 2M após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.	57
Figura 39. Micrografias por MEV da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem pós-tratamento (a) L UNS (sem selagem), e com os pós-tratamentos (b) L CeP 5M, (c) L CeP 2M.	59

Figura 40. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e sem pós-tratamento (L UNS).....	60
Figura 41. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e com o pós-tratamento L CeP 5M.....	60
Figura 42. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e com o pós-tratamento CeP 2M.....	61
Figura 43. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 sem pós-tratamento (L UNS), em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.	63
Figura 44. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 com o pós-tratamento L CeP 5M, em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.	63
Figura 45. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 com o pós-tratamento L CeP 2M, em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.	64
Figura 46. Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem (UNS) e com pós-tratamentos: CeP 5M e CeP 2M após: a) 4h, b) 48h, c) 96h, d) 168h, e) 504h, f) 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1 M.	65
Figura 47. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem pós-tratamento (L UNS) como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	66
Figura 48. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA com pós-tratamento L CeP 5M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	67
Figura 49. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA com pós-tratamento L CeP 2M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Alumínio	16
2.2 A liga de alumínio 2024	16
2.3 Controle da Corrosão	18
2.4 Anodização	19
2.5 Pós-tratamento com cério	22
3. METODOLOGIA.....	26
3.1 Etapas de anodização	26
3.2 Pós-tratamentos.....	26
3.3 Caracterização microestrutural	28
3.4 Avaliação da resistência à corrosão.....	29
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	31
4.1 Caracterização morfológica das diferentes amostras da liga clad	31
4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga clad anodizada sem e com os diferentes pós-tratamentos	39
4.2.1 Comparação das respostas de impedância das amostras para os diferentes tipos de pós tratamentos	39
4.2.2 Comparação das respostas de impedância das amostras para diferentes tempos de ensaios	43
4.2.3 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 anodizadas em TSA com e sem os diferentes pós-tratamentos.....	50
4.3 Análise fotográfica comparativa das superfícies das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA como preparadas e após o término dos ensaios de EIS	52
4.4 Análise por MEV-EDS das superfícies, após o término dos ensaios de EIS, das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA e pós-tratadas.....	55
4.5 Caracterização morfológica das amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratadas em banho contendo Ce e H ₂ O ₂	57

4.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024-T3 sem e com os diferentes pós-tratamentos	61
4.7 Análise superficial das amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA como preparadas e após os ensaios de EIS	66
5. CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio 2024-T3 são bastante utilizadas na indústria aeronáutica por sua relativa baixa densidade e boa resistência mecânica. Porém, como consequência dos tratamentos termomecânicos para melhorar as propriedades mecânicas, esta adquire uma microestrutura complexa e que, sem a devida proteção, é muito suscetível à corrosão localizada.

Para a construção de aviões, as ligas de Al são frequentemente anodizadas. Este procedimento tem sido realizado em banho contendo íons cromato, seguido pelo tratamento Alodine (que também contém cromato), e pela aplicação de um primer e de um topcoat. Neste procedimento, a camada porosa não pode ser selada, pois é essencial para a aderência do primer. A utilização de sistemas a base de cromatos para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos, embora consolidada e eficiente, é extremamente agressiva à saúde humana e ao meio ambiente, e seu uso já está sendo banido de diversos ramos industriais, muito embora, devido aos elevados requisitos de segurança, esta aplicação ainda seja admitida na indústria aeroespacial. Devido a estes aspectos, diversos trabalhos de pesquisa têm se dedicado a estudar a efetividade de tratamentos de superfície isentos de cromo na proteção contra a corrosão de substratos metálicos.

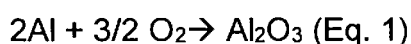
Este projeto estudará a resistência à corrosão da liga 2024-T3 com e sem clad, anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (*tartaric sulfuric anodizing- TSA*), a qual tem sido considerada como uma alternativa para a anodização aos banhos contendo íons cromato. Com a finalidade de melhorar o desempenho destas camadas, os substratos anodizados serão pós-tratados em banhos contendo íons cério, sem e com adição de peróxido de hidrogênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio

O alumínio é um dos metais não-ferrosos mais abundantes na crosta terrestre. Sua boa aparência, baixo custo, baixa densidade e possibilidade de se combinar com diferentes elementos dando origem a uma vasta gama de ligas [1], tornam este metal bastante versátil para utilização em diversos ramos industriais.

Outra característica interessante do alumínio puro é sua boa resistência à corrosão. Isto ocorre porque este metal possui uma alta afinidade pelo oxigênio, e que ao reagir com o O_2 presente no ar ou na água leva à formação de uma película de óxido de Al_2O_3 , de espessura entre 2 e 10 nm, que impede o contato direto do substrato com o meio, conforme a equação geral (Eq. 1) apresentada a seguir [2]:



Essa película possui alta aderência e compatibilidade com o metal, deixando-o mais nobre ao diminuir sua atividade e, portanto, diminuindo a velocidade de oxidação do alumínio. Porém, o óxido de alumínio formado ao ar só é estável em pH próximo à neutralidade ($4 < pH < 8,5$). Nesta faixa de pH quando a película passiva é danificada, imediatamente ela é regenerada, fazendo com que o metal resista à corrosão. Já quando fora desta faixa de pH e na presença de íons agressivos, particularmente cloretos, (independentemente do pH) a película torna-se suscetível ao ataque localizado, e, quando danificada, não consegue se regenerar expondo o metal base ao eletrólito e levando à oxidação do alumínio [2-4]. Portanto, em aplicações onde a resistência à corrosão é um pré-requisito essencial, o Al deve ser protegido para garantir que este desempenhará adequadamente suas funções.

2.2 A liga de alumínio 2024

Apesar de possuir uma boa resistência à corrosão, o alumínio puro apresenta baixa resistência mecânica e níveis de dureza, o que torna sua utilização inviável quando é necessária resistência a esforços elevados. Uma das formas de aumentar a resistência mecânica é adicionando um ou mais elementos de liga.

Ligas de alumínio com adição Cu, Mg, Mn e/ou Zn são tratáveis termicamente e podem atingir resistências mecânicas comparáveis às de alguns aços estruturais, sendo amplamente utilizadas na indústria aeroespacial.

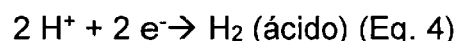
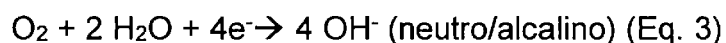
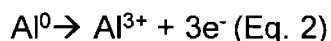
As ligas de alumínio, mais utilizadas pela indústria aeronáutica são da série 2XXX. Nessas ligas adiciona-se os elementos Cu e Mg como principais elementos de liga. Elas são tratáveis termicamente, desenvolvendo sua resistência mecânica por mecanismos de endurecimento por precipitação, ativados ou não pela temperatura [5]. A liga AA2024, a mais empregada desta série, tem composição nominal em % de massa: 3,8 – 4,9 Cu; 1,2 – 1,8 Mg; Max 0,9 Mn; Max 0,3 Zn; Max 0,5 Fe; Max 0,5 Si; 0,1 Cr e o balanço de Al [6].

Entretanto, os tratamentos termomecânicos tornam a microestrutura complexa, e a liga 2024 apresenta partículas intermetálicas, dispersóides e partículas de endurecimento, que diferem entre si pela composição, tamanho e função que desempenham nas propriedades das ligas [7].

Porém, ao aumentarmos a resistência mecânica, diminuimos a resistência à corrosão pois a presença destas partículas gera diferenças locais na composição da liga e provoca efeitos de acoplamento galvânico dando origem à corrosão localizada, cujos tipos mais comuns são a corrosão intergranular associada à formação de zonas de depleção nos contornos de grão [8], e a corrosão por pites devido às partículas intermetálicas que possuem atividade eletroquímica diferente daquela apresentada pela matriz [9, 10].

A corrosão por pites é um dos tipos de corrosão mais agressivos por ser extremamente localizada, podendo levar à perfuração do metal, e, além disso, fissuras de fadiga podem ser nucleadas facilmente nos pites formados e se propagarem rapidamente sob cargas dinâmicas ou cíclicas [11].

As reações eletroquímicas que regem a corrosão das ligas de alumínio como a AA2024 são [12]:



O efeito galvânico causado pela presença de heterogeneidades na microestrutura e o contato da liga com água e oxigênio ou hidrogênio completa a célula galvânica, aumentando a ocorrência das reações catódicas (Eq. 3 e 4) e, conseqüentemente, a taxa de corrosão do alumínio [12]. A presença de cloretos acelera a corrosão, pois auxilia na quebra da película passiva expondo o substrato não protegido ao meio agressivo.

Uma forma de melhorar a resistência à corrosão das ligas de alumínio é o processo denominado cladeamento. Nele, a liga de alumínio é co-laminada com folhas finas de alumínio comercialmente puro o qual ficará em contato com o meio agressivo. Por exemplo, liga AA2024 é laminada juntamente com uma liga da série 1XXX, que é considerada um alumínio comercial puro [3]. Por ser mais pura a liga da série 1XXX estará menos propensa à corrosão localizada. Além do mais, em eventuais falhas do processo de recobrimento, o alumínio puro exercerá um efeito de proteção galvânica sobre a liga subjacente, que apresenta um potencial mais nobre.

2.3 Controle da Corrosão

Para ser utilizada na indústria aeronáutica, a liga AA2024 necessita de um ótimo sistema de proteção contra a corrosão que consiga, idealmente, isolar a liga do meio ao qual será exposta. Porém, isolar totalmente o metal do meio é impossível. Então, uma das maneiras mais eficientes para minimizar o processo de corrosão consiste em criar uma barreira física ao acesso até o substrato de espécies agressivas que seriam responsáveis pela quebra da película passiva e pela alimentação da reação catódica, assim, diminuindo as reações anódicas de oxidação do metal [4].

Um sistema típico utilizado para a proteção de ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial é constituído por três camadas. A primeira delas é formada pelo pré-tratamento da superfície do metal de modo a formar uma barreira física de baixa espessura, geralmente inorgânica, que tem, primordialmente, a função de proporcionar a adesão entre o substrato e o *primer* (segunda camada), mas que, idealmente, também deve auxiliar na proteção contra a corrosão. O *primer* é a camada que dá maior proteção contra a corrosão, e é constituído de uma matriz de resina epóxi impregnada com pigmentos inorgânicos (cromatos ou outras substâncias livres de cromo), com espessura que varia entre 5 e 200 μm . Por fim, é aplicada a terceira camada, chamada de topcoat, que tem a função de isolar o metal das influências do meio ambiente, como climas extremos e raios ultravioletas, e ainda decorar e camuflar o metal. O topcoat é geralmente composto de uma resina de poliuretano com espessura entre 50 e 200 μm . O sistema completo pré-tratamento/primer/topcoat é esquematizado na Figura 1 [12].

Atualmente, tanto na etapa de pré-tratamento como na composição do primer, são utilizados compostos de cromo hexavalente, já que este é o inibidor mais eficiente

da corrosão em ligas de alumínio [12]. Na etapa de pré-tratamento é formada uma camada de conversão, seja por reação química ou eletroquímica, entre o metal e uma solução específica composta de uma mistura do cromo hexavalente com outros compostos. No processo, o Cr^{6+} é parcialmente reduzido a Cr^{3+} que reage com o oxigênio, formando assim uma camada contínua e insolúvel de óxidos de cromo trivalente. Parte dos íons Cr^{6+} que não foram convertidos a Cr^{3+} acaba retido no interior da camada, conferindo a esta propriedade de autorregeneração, por se constituir em um reservatório de inibidor que é liberado e reduzido quando a camada é danificada. No que se refere ao *primer*, este possui em sua composição, inibidores à base de cromato, geralmente cromato de estrôncio, que também possuem a função de regenerar a camada protetora nas regiões defeituosas. Entretanto, os compostos de cromo hexavalentes são prejudiciais à saúde (efeitos cancerígenos e danificação das células de DNA) e ao meio ambiente (produção, transporte e armazenamento), já tendo seu uso restrito ou vetado em diversos ramos industriais [4].

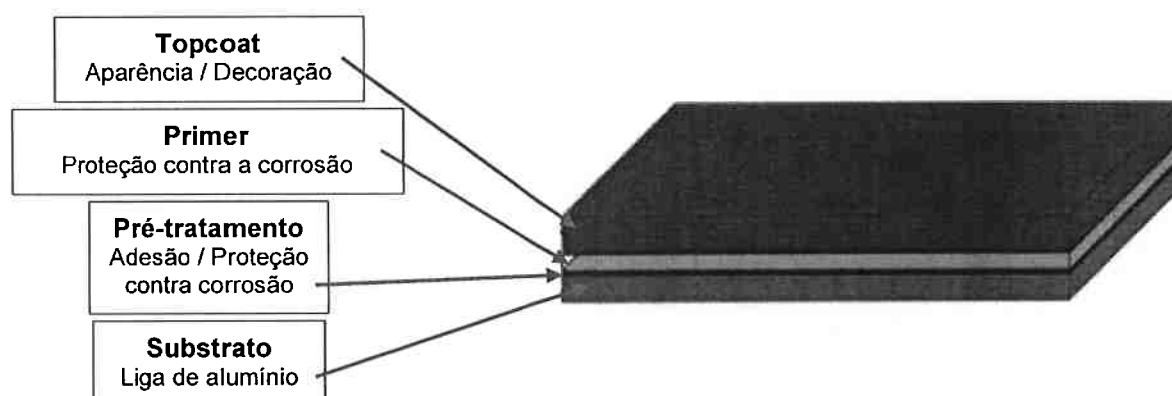


Figura 1. Esquema do sistema completo de proteção contra a corrosão para o alumínio. De cima para baixo: topcoat, primer, pré-tratamento e substrato [12].

2.4 Anodização

Um dos métodos mais utilizados para aumentar a resistência à corrosão do alumínio é através do processo de anodização. Simplificadamente, o procedimento consiste em promover o crescimento artificial e acelerado da camada de óxido formada sobre o alumínio em espessuras bastante superiores àquelas formadas naturalmente. Na produção da camada, o alumínio funciona como anodo de uma célula eletrolítica imersa em um banho com composição adequada. Quando a anodização é realizada em eletrólito ácido, ela leva à produção de uma camada de

óxido com estrutura duplex, constituída de uma camada porosa com espessura que pode atingir algumas dezenas de micrômetros e uma camada barreira com espessura que pode atingir algumas dezenas de nanômetros. Na sua configuração final, a camada é formada por um conjunto compacto de células colunares hexagonais que crescem perpendicularmente à superfície do substrato. Cada uma dessas células é composta por um poro central circundado por uma espessa parede e separado do substrato por uma fina camada de óxido em sua base.

A camada barreira proporciona um aumento considerável da resistência à corrosão, enquanto a estrutura aberta da camada porosa funciona como uma excelente base para a adesão camadas orgânicas aplicadas posteriormente [13, 14]. A Figura 2 apresenta uma micrografia de uma camada formada por anodização, na qual é possível observar cada uma das camadas mencionadas [15]. As propriedades da camada formada durante a anodização, tais como as espessuras das camadas barreira e porosa, diâmetro e morfologia dos poros, e a distância entre os poros são diretamente afetadas pela composição do eletrólito, o tempo de anodização, a temperatura do banho e a voltagem/corrente aplicada durante o processo [11].

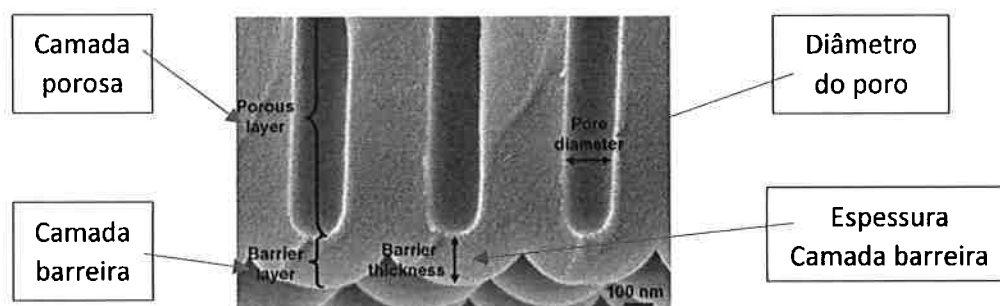


Figura 2: Seção transversal de uma camada anodizada mostrando a camada barreira, a parede da camada porosa e o diâmetro do poro [11].

Os eletrólitos utilizados na anodização podem ser ácidos orgânicos, inorgânicos ou uma mistura entre ácidos. Os ácidos inorgânicos mais utilizados são o crômico, sulfúrico, fosfórico ou bórico, enquanto que os orgânicos são o oxálico e o tartárico. Também é possível utilizar uma mistura de ácido bórico com sulfúrico, sulfúrico com fosfórico, e sulfúrico com tartárico [11,16,17].

Destes eletrólitos citados o mais empregado industrialmente é o de ácido sulfúrico, pois seu custo é relativamente baixo, permite a obtenção de filmes de óxido

com uma estrutura de poros bem definida, que aumenta a aderência de revestimento e tintas, e são suficientemente duros e compactos [18]. Porém, algumas literaturas dizem que a anodização neste tipo de eletrólito reduz a resistência à fadiga das peças, podendo atingir 40% em peças com sessões mais espessas [19, 20]. A resistência à fadiga é uma das propriedades mais importantes para a indústria aeronáutica, pois as peças são submetidas a constantes esforços cíclicos. Além do mais, a dificuldade de remoção completa do eletrólito ácido do interior dos poros se constitui em outro inconveniente deste procedimento. Logo, a anodização sulfúrica não pode ser utilizada em peças de avião.

Para contornar esse problema a indústria aeronáutica usa como padrão a anodização em ácido crômico. Como citado anteriormente, compostos de Cr(VI) possuem a capacidade de autorregeneração da camada de óxido formada, o que dá a peça uma excelente resistência à corrosão. Além disso, o eletrólito tem um impacto relativamente baixo sobre a resistência à fadiga das peças e oferece uma excelente base para aplicação de pinturas [21, 22]. Porém, buscas por novas formas de anodização tão eficientes quanto a crômica têm sido incentivadas, pois, como dito anteriormente, os compostos de Cr(VI) são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Um desses processos alternativos é a anodização em banho de ácido tartárico e sulfúrico, conhecido como TSA (*tartaric-sulphuricanodizing*). Este eletrólito é considerado ambientalmente amigável, e, segundo alguns estudos, forma camadas de óxido com resistência à corrosão comparável às aquelas produzidas na anodização crômica [23]. Estudos demonstram que a adição do ácido tartárico ao banho de ácido sulfúrico diminui a densidade de corrente de anodização sem, no entanto, afetar significativamente o mecanismo de formação da camada de óxido porosa [24, 25]. Ao diminuir a densidade de corrente, a camada porosa formada é menos espessa, diminuindo assim o efeito negativo sobre a resistência à fadiga quando comparada ao banho somente com ácido sulfúrico. Zhao et al [26] mostraram uma diminuição da resistência à fadiga na liga de alumínio 2024-T3 anodizadas em banho TSA quando comparada à matriz, embora comparações com outros tipos de anodizações não tenham sido apresentadas. Já Lee et al. [27] mostraram que a liga 7050-T7451 anodizada em banho TSA possui resistência à fadiga superior às ligas anodizadas tanto em banho crômico como sulfúrico, e ambos os tipos apresentaram resistência à corrosão similares. Além disso, algumas pesquisas têm mostrado que o ácido tartárico

fica retido no interior dos poros contribuindo para o aumento da resistência à corrosão da camada formada pela anodização seja ao estabilizar o pH evitando a alcalinização ou acidificação local associadas aos processos de corrosão [25], ou então ao formar quelatos com as espécies iônicas de elementos mais nobres que o alumínio presentes na composição da liga e que são dissolvidos no interior dos poros por ação do processo corrosivo [28].

Quando se anodiza ligas de alumínio de elevada resistência mecânica, o processo resulta em uma camada de óxido irregular, com maior porosidade [29] e com estrutura em camadas [24, 30], bastante diferente daquelas formadas sobre o alumínio puro e comercialmente puro, o que torna a resistência à corrosão das ligas anodizadas bastante inferior.

Como destacado anteriormente, as ligas de alumínio possuem uma microestrutura complexa causada pela adição de elementos de liga e pelos tratamentos termomecânicos realizados para atingir a resistência mecânica desejada. A presença desses elementos de liga em solução sólida, como o cobre [29, 31], e de intermetálicos que oxidam a taxas diferentes da matriz [32-35] contribuem para a formação de uma camada porosa irregular, com morfologia diferente quando comparada àquela formada sobre o Al puro ou comercialmente puro [36].

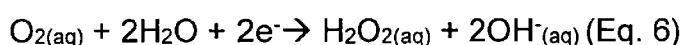
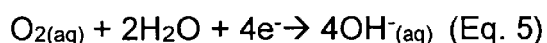
2.5 Pós-tratamento com cério

As peças de liga de alumínio após serem anodizadas são armazenadas antes de receberem a aplicação do top coating e da sua utilização nas aeronaves [17]. Durante esse período é aplicada uma camada de primer para proteger a peça contra a corrosão, que também servirá como um elo entre a camada porosa formada na anodização e o revestimento orgânico aplicado como acabamento final. Como citado anteriormente, na composição do primer utilizado para a proteção de ligas de alumínio de elevada resistência mecânica existem compostos inibidores de corrosão à base de Cr(VI), e este causa grandes risco à saúde humano e ao meio ambiente, portanto novas alternativas estão sendo buscadas também para esta etapa do tratamento superficial.

Uma dessas alternativas, que será explorada nesse trabalho é a utilização de sais de cério. A utilização desse elemento para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio foi inicialmente estudada por Hinton et al. em 1984, que mostraram que a

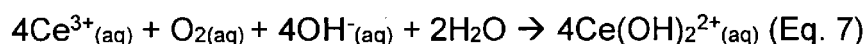
adição de algumas centenas de ppm de sais de cério (CeCl_3) a uma solução de NaCl 0,1 M provocou a formação de uma camada protetora de óxidos de Ce (III) e Ce (IV) que reduzia a velocidade de corrosão em um fator de aproximadamente 10, em ligas de alumínio da série 7000. Porém, a formação e espessamento dessa camada protetora ocorriam lentamente, podendo levar dias, tornando inviável sua utilização industrial. Anos depois, Hinton et al. (1988) adicionaram pequenas quantidades de H_2O_2 ao banho de conversão contendo os sais de cério e verificaram um aumento na eficiência na formação da camada protetora ao produzir uma camada espessa em apenas alguns minutos de tratamento [37].

Como descrito por Scholes et al. (2006), a camada de conversão de cério é formada pela atividade galvânica entre a matriz da liga de Al e os intermetálicos presentes em sua microestrutura. A redução do O_2 dissolvido ocorre nos locais catódicos da superfície metálica e é contrabalançada pela dissolução anódica simultânea (oxidação) do metal. A redução do O_2 pode ocorrer das seguintes formas [38]:



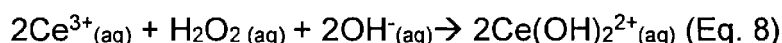
A Eq. 5 mostra uma via de redução na qual 4 elétrons estão envolvidos e o O_2 é completamente reduzido a íons hidroxila (OH^-), enquanto a Eq. 6 mostra uma via de dois elétrons em que o O_2 é reduzido a íons OH^- e H_2O_2 . Qual reação iria ocorrer depende da natureza da liga de alumínio [38].

A reação de redução do O_2 causa aumento do pH, sobre e nas vizinhanças dos sítios catódicos. Isto provoca a precipitação de uma camada insolúvel e protetora formada de uma mistura de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e $\text{Ce}(\text{OH})_4$, sendo esse último mais predominante. A oxidação de Ce (III) a Ce (IV) em solução nas vizinhanças da superfície metálica pode ocorrer por dois caminhos diferentes. Se a redução de O_2 ocorrer através da Eq. 5, então o Ce(III) é oxidado para Ce (IV) por [38]:



Aqui, o O_2 atua como o oxidante e Ce (III) como o redutor, e os íons OH^- necessários para essa reação são gerados pela Eq. 5 [38].

Alternativamente, se o O_2 for reduzido através da Eq. 6, o H_2O_2 gerado pode oxidar o Ce (III) para Ce (IV):



Por fim, o Ce(OH)_2^{2+} da Eq. 7 ou Eq. 8 é precipitado como CeO_2 insolúvel devido ao aumento do pH local perto da superfície do alumínio pela produção de íons hidroxila, conforme a reação química a seguir [38]:



Portanto, a proteção contra a corrosão proporcionada por esse revestimento rico em cério é conseguida principalmente pela supressão da reação catódica, pois a camada de óxido precipitada cria uma barreira física sobre os sítios catódicos impedindo a ocorrência das reações de redução que consumiriam os elétrons liberados pela oxidação do metal, retardando, assim, a taxa de corrosão geral [38]. Porém, ainda há certo receio em relação a essa forma de proteção, pois como a distribuição dos intermetálicos na superfície da liga é irregular, os a camada produzida possui características variáveis. Além disso, a resistência à corrosão é inferior àquela apresentada pelas camadas de conversão de cromo [38, 40].

Estudos têm mostrado que a camada protetora de cério também possui a capacidade de autorregeneração ao liberar gradativamente íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, que, assim como os cromatos, migrariam para os pontos defeituosos da superfície, precipitando devido ao aumento do pH nas regiões catódicas diminuindo a taxa de corrosão. Decroly e Petitjean (2005) mostraram a partir de análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por medidas de espectroscopia por dispersão de Raios-X (EDS), que a ligeira solubilidade de $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permite a formação de íons Ce(OH)_2^{2+} que migram para as regiões defeituosas e precipitam como Ce(OH)_3 selando a camada, diminuindo a taxa de corrosão [11]. Buchheit et al. (2002) estudaram a partir de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de técnicas de caracterização morfológica e química (MEV, AES (espectroscopia de elétrons Auger), UV (ultravioleta)) a resistência à corrosão de camadas de conversão contendo Ce^{4+} sobre a liga de alumínio 2024-T3 modificadas com hidrotalcita (HT). A partir de um arranjo denominado “simulated scratch cell”, que consiste em colocar uma amostra sem camada e outra com camada de conversão de cério e HT imersas em uma solução agressiva e separadas, notou-se a propriedade de autorregeneração, pois se verificou que os íons de cério liberados da camada precipitaram sobre os sítios ativos da amostra sem camada, diminuindo a atividade da superfície [39].

Carangelo et al. (2016) produziram camadas anodizadas porosas sobre uma liga de alumínio AA2024-T3 em banho TSA que foram, em seguida, seladas em

soluções de cromo e de cério. A selagem produziu o fechamento dos poros da camada anódica ao hidratar a alumina. A análise por EIS mostrou que a amostra selada com cério apresentou uma resistência à corrosão similar à da selagem com cromo, e a análise por MEV mostrou que uma quantidade significativa de produtos de precipitação de cério é formada, mas que não afeta a morfologia da camada. Isso mostrou que o cério pode ser uma alternativa viável como uma etapa de pós-tratamento ao processo de anodização [40].

3. METODOLOGIA

No presente trabalho foram utilizadas amostras da liga de alumínio 2024-T3 (composição nominal em % de massa: 3,8 – 4,9 Cu; 1,2 – 1,8 Mg; Max 0,9 Mn; Max 0,3 Zn; Max 0,5 Fe; Max 0,5 Si; 0,1 Cr e o balanço de Al) com e sem clad, com dimensões de 6 x 4,5 cm, anodizadas em banho TSA ($40 \text{ g.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 80 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ operando a 37°C) a 14 V durante 20 minutos e subsequentemente submetidas a diferentes condições de pós tratamentos. As condições de anodização foram determinadas em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo [11,42,43].

3.1 Etapas de anodização

1. Limpeza em banho ultrassônico com acetona por 10 minutos; para remover resíduos orgânicos ou sujeira da superfície das amostras.

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

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

4. Anodização, com os parâmetros anteriormente apresentados.

Após cada etapa as amostras foram lavadas com água deionizada durante 5 minutos e secadas com jato de ar quente.

A figura 3 apresenta a montagem experimental utilizado no processo de anodização. A temperatura do banho foi controlada utilizando um termômetro com precisão de meio grau centigrado e o potencial necessário foi fornecido por uma fonte de alimentação Instrutherm modelo FA-2030, e o contra eletrodo utilizado foi uma chapa de chumbo com área superficial similar à das chapas tratadas.

3.2 Pós-tratamentos

Foram estudadas seis diferentes condições de pós-tratamentos para as ligas com clad:

- UNS (amostras anodizadas sem pós-tratamento).
- HW 20M (amostras anodizadas e pós-tratadas em água a 50°C durante 20 minutos).

- Ce 20M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 20 minutos).

- CeP 20M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 20 minutos e com a adição de peróxido de hidrogênio).

- CeP 5M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 5 minutos e com a adição de peróxido de hidrogênio).

- CeP 2M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 2 minutos e com a adição de peróxido de hidrogênio).

Já para as amostras da liga sem clad foram realizados os seguintes pós-tratamentos:

- L UNS (amostras anodizadas sem pós-tratamento).

- L CeP 5M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 5 minutos e com a adição de peróxido de hidrogênio).

- L CeP 2M (amostras anodizadas e pós-tratadas em banho contendo 50 mM de nitrato de cério, a 50°C durante 2 minutos e com a adição de peróxido de hidrogênio).

Em todos os pós-tratamentos as soluções se encontravam em agitação. Para os pós-tratamentos com peróxido de hidrogênio, a relação da concentração molar $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ utilizada foi (1:10).

É importante destacar que nos sistemas de proteção das ligas de alumínio na indústria aeroespacial, a liga anodizada ainda deve ser protegida pelo primer e pelo topcoat. Portanto, um dos objetivos deste projeto é aplicar uma etapa de pós-tratamento que melhore a resistência à corrosão do material anodizado, mas que, ao mesmo tempo, não proporcione o fechamento dos poros, o que prejudicaria a adesão das etapas de proteção posteriores, sendo este aspecto um diferencial em relação aos trabalhos semelhantes disponíveis na literatura [40]. Os íons Ce foram escolhidos devido às perspectivas de autorregeneração verificadas na literatura.



Figura 3. Montagem experimental utilizada para o processo de anodização da liga 2024 – T3 com e sem clad.

3.3 Caracterização microestrutural

A morfologia superficial da liga antes e depois da anodização e após os diferentes pós-tratamentos foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, e espectrômetro por difração de raios-X (EDS) EBSD – TEAM, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica, do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.

Imagens MEV também foram obtidas da seção transversal da chapa para determinação da espessura da camada clad e também da liga anodizada, para estimar a espessura da camada de óxido.

Para caracterização macroscópica do processo corrosivo, foram realizadas documentação fotográfica dos corpos de prova.

Observações por MEV-EDS também foram realizadas na superfície de amostras corroídas, após lavagem prévia para remoção do excesso de produtos de corrosão.

3.4 Avaliação da resistência à corrosão

A resistência à corrosão das amostras anodizadas sem e com todos os pós-tratamentos foi avaliada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) realizada no potencial de circuito aberto.

Os experimentos foram realizados usando uma amplitude de perturbação de 15 mV numa faixa de frequência dentre 10^5 até 10^{-1} Hz, tomando 7 pontos de frequência por década logarítmica.

Para avaliar a reprodutibilidade foram testadas três amostras para cada condição.

O equipamento utilizado para realizar as medidas foi um potenciostato/galvanostato modelo 273A (Princeton Applied Research) acoplado a um analisador de respostas em frequência Solartron SI 1260, do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP. O meio teste utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 M, e a área exposta à solução foi de 12,5 cm².

Na figura 4 é apresentada a imagem fotográfica da montagem experimental da célula utilizada para os ensaios eletroquímicos.

Para a construção da célula, foi colado um tubo de acrílico sobre a superfície das diferentes amostras anodizadas utilizando silicone industrial, com o objetivo de servir como recipiente para conter a solução de NaCl. O eletrodo de referência utilizado foi de prata-cloreto de prata, e como contra eletrodo se utilizou uma tela de platina.

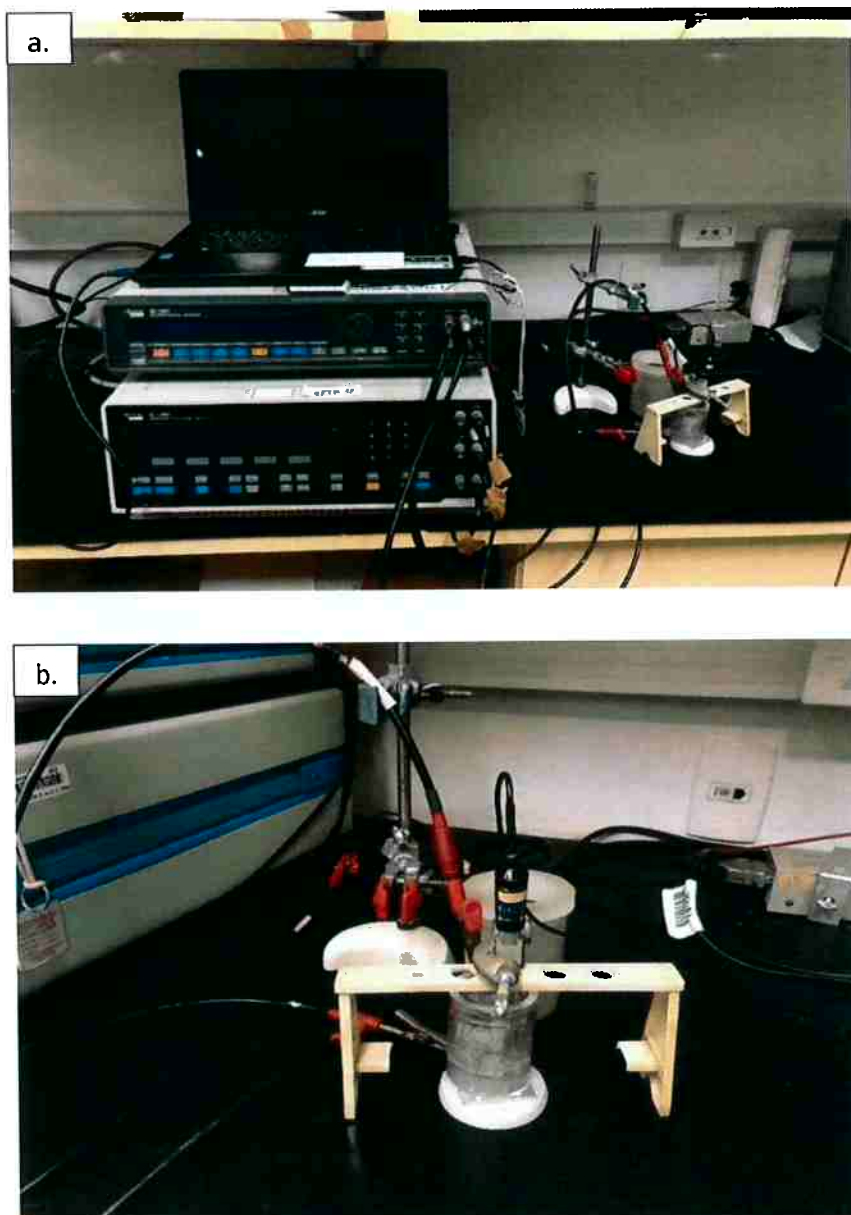


Figura 4. Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024 – T3 com os diferentes pós-tratamentos, (a) visão geral com os equipamentos e (b) imagem aproximada da célula eletroquímica.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Caracterização morfológica das diferentes amostras da liga clad

Imagens da seção transversal da chapa de alumínio 2024-T3 clad obtidas por MEV são apresentadas na Figura 5. Na Figura 5 (a) podem-se diferenciar as diferentes zonas da chapa composta por metal base e camadas clad. Na Figura 5 (b) observam-se medições da espessura da camada de clad, a qual é de aproximadamente $161,6 \pm 20,74 \mu\text{m}$.

A Figura 6 apresenta a análise por EDS para as duas regiões da chapa estudada: (a) clad e (b) metal base. Na região clad foi detectado o alumínio como elemento em maior proporção, e, além disso, foram encontrados os elementos magnésio, silício, prata e ferro em concentrações correspondentes a impurezas. Na região do metal base, foram detectados cobre e magnésio em porcentagens correspondentes à composição da liga além de prata e manganês. Esses resultados já eram esperados, uma vez que, no cladeamento, a liga de alumínio 2024 é laminada juntamente com uma folha fina de alumínio da série 1XXX que possui alto grau de pureza [3], e o metal base tem elementos como magnésio, manganês e cobre adicionados à liga para aumentar sua resistência mecânica por meio de tratamento termomecânico de endurecimento por precipitação [44].

A morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA é apresentada na Figura 7. Na micrografia é possível observar a camada de óxido porosa e homogênea formada, com poros regulares detectados em grandes magnificações (Figura 7(b)). Em menores aumentos (Figura 7(a)) a morfologia obtida também concorda com a reportada na literatura para este tipo de camada, denominada como 'scalped texture' [45]. A Figura 7 (c) apresenta o corte transversal da liga anodizada, na qual se observam medições da espessura da camada porosa formada, sendo esta de aproximadamente $3,86 \pm 0,10 \mu\text{m}$, valor que concorda com o reportado na literatura [11, 23].

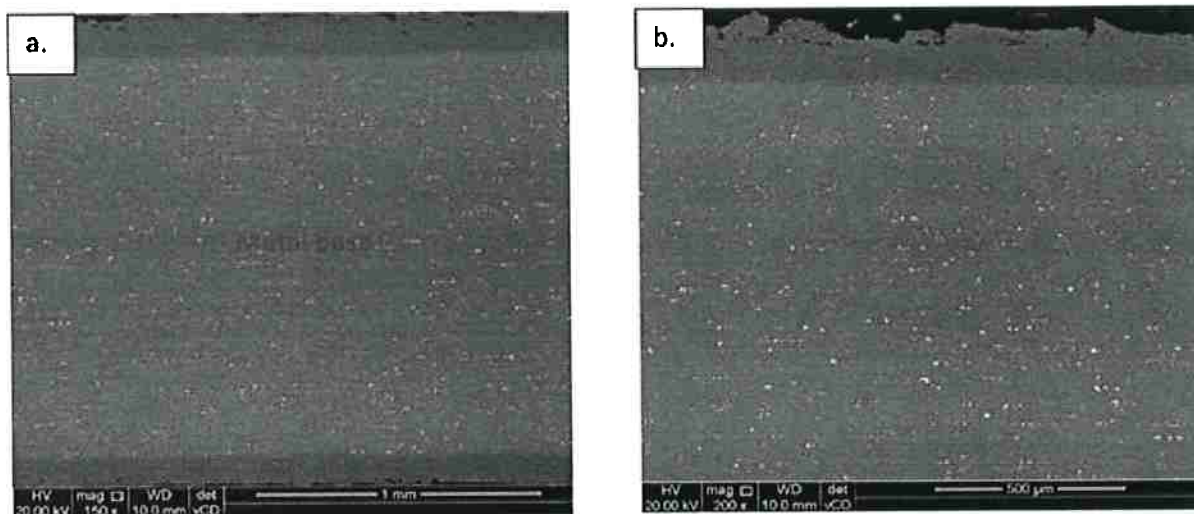


Figura 5. Morfologia superficial do corte transversal da liga 2024-T3 clad obtida por MEV com magnificação de (a) 150x e (b) 200x com determinações da espessura da camada clad.

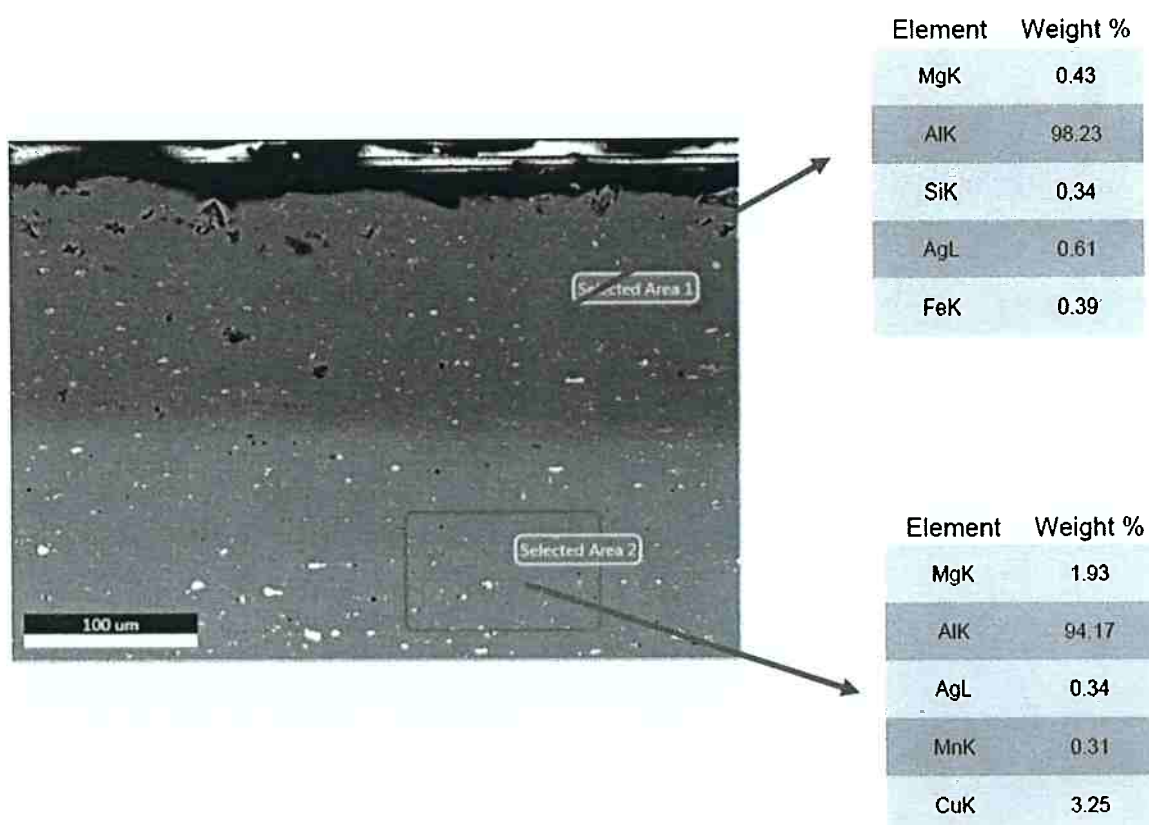


Figura 6. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad para as regiões: (a) clad e (b) metal base.

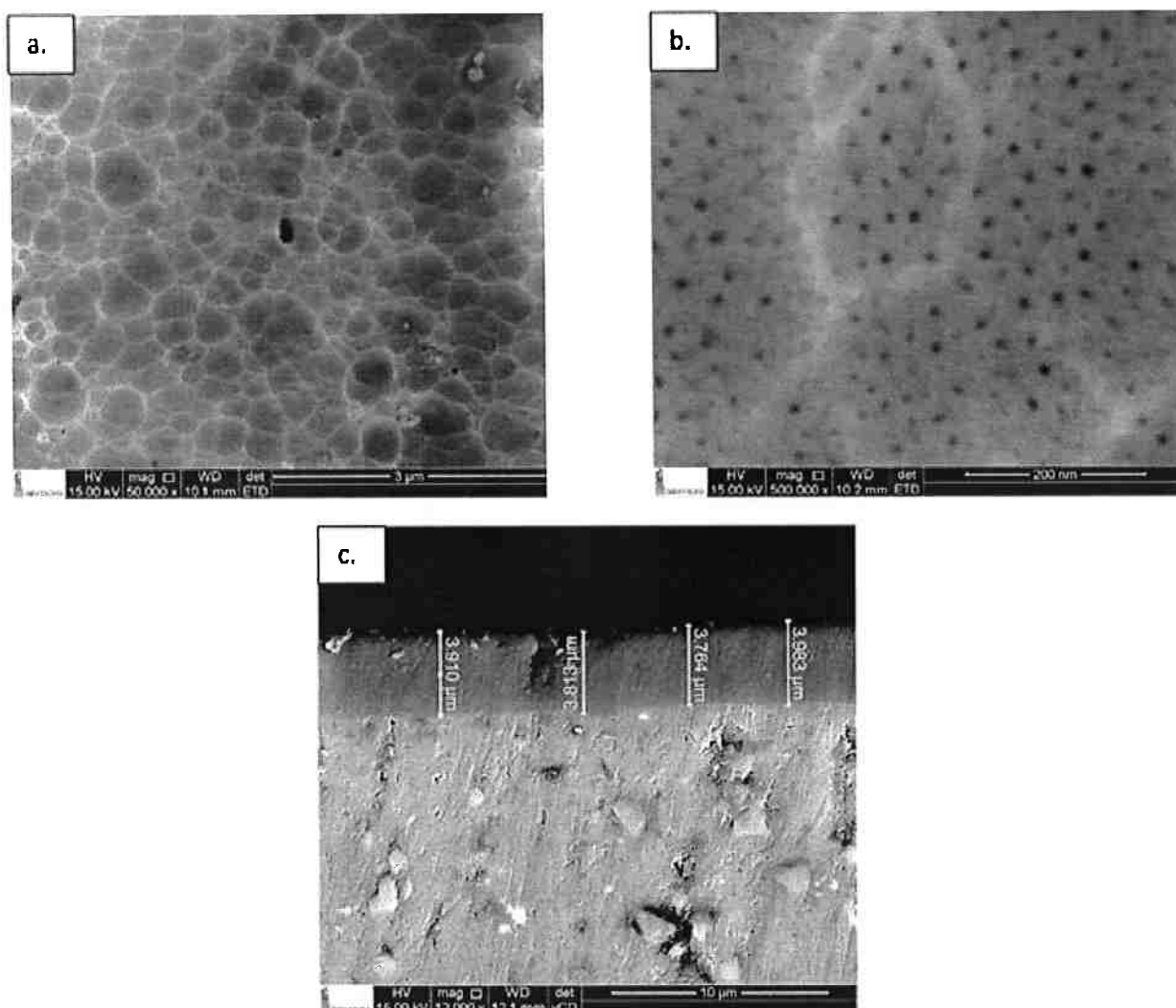


Figura 7. Morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho de TSA obtida por MEV, com magnificação de (a) 50000x e (b) 500000x. (c) Corte transversal da liga anodizada com determinações da espessura da camada porosa.

A Figura 8 apresenta micrografias da superfície das amostras da liga 2024 – T3 clad anodizadas em banho TSA com os diferentes pós-tratamentos: (a) UNS (sem selagem), (b) HW 20M, (c) Ce 20M, (d) CeP 20M, (e) CeP 5M, (f) CeP 2M. Ao analisar as imagens observa-se que os pós-tratamentos HW 20M, Ce 20M e CeP 2M não modificaram a morfologia superficial da camada de óxido porosa quando comparadas com a amostra UNS.

O pós-tratamento CeP 5M (Figura 8 (e)) também não modificou a morfologia superficial da camada de óxido porosa, porém é possível observar a presença de pequenos precipitados dispersos pela superfície (precipitados circundados na

respectiva figura), cujas caracterizações por EDS serão apresentadas posteriormente. Diferentemente, no pós-tratamento CeP 20M (Figura 8(d)) formou-se uma grande quantidade de precipitados globulares na superfície, provavelmente óxidos de cério (hipótese essa que será estudada na análise EDS), sob os quais é possível observar os poros da camada de óxido.

As Figuras 9, 10, 11, 12, 13 e 14 apresentam micrografias juntamente com os resultados de análises por EDS de regiões selecionadas para as amostras das ligas 2024–T3 clad anodizadas em banho TSA sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, Ce 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M, respectivamente. Não se observaram grandes diferenças nas porcentagens dos elementos encontrados nas amostras UNS e HW 20M, o que mostra que o pós-tratamento HW 20M, que é realizado com água a 50°C, não altera a composição superficial da camada de óxido, nem introduz elementos diferentes na composição da camada anodizada. Por sua vez, comparando-se os resultados das análises EDS para as amostras Ce 20M e CeP 20M, onde a única diferença entre os pós-tratamentos é a adição de H_2O_2 ao banho de cério para esta última amostra, observa-se que apenas para o segundo pós-tratamento foi detectada uma porcentagem de 23,3% em massa de cério, confirmando que a adição de peróxido de hidrogênio acelera a precipitação do cério [37]. Já os resultados das análises por EDS para as amostras CeP 2M e CeP 5M mostram a presença de cério apenas em pequenas regiões analisadas, indicando ou que o cério não está presente sob a forma de uma camada homogênea, mas sim na forma de precipitados distribuídos de forma heterogênea sobre a camada de anodização, ou então a deposição de uma camada superficial extremamente fina, abaixo do limite de detecção das análises por EDS.

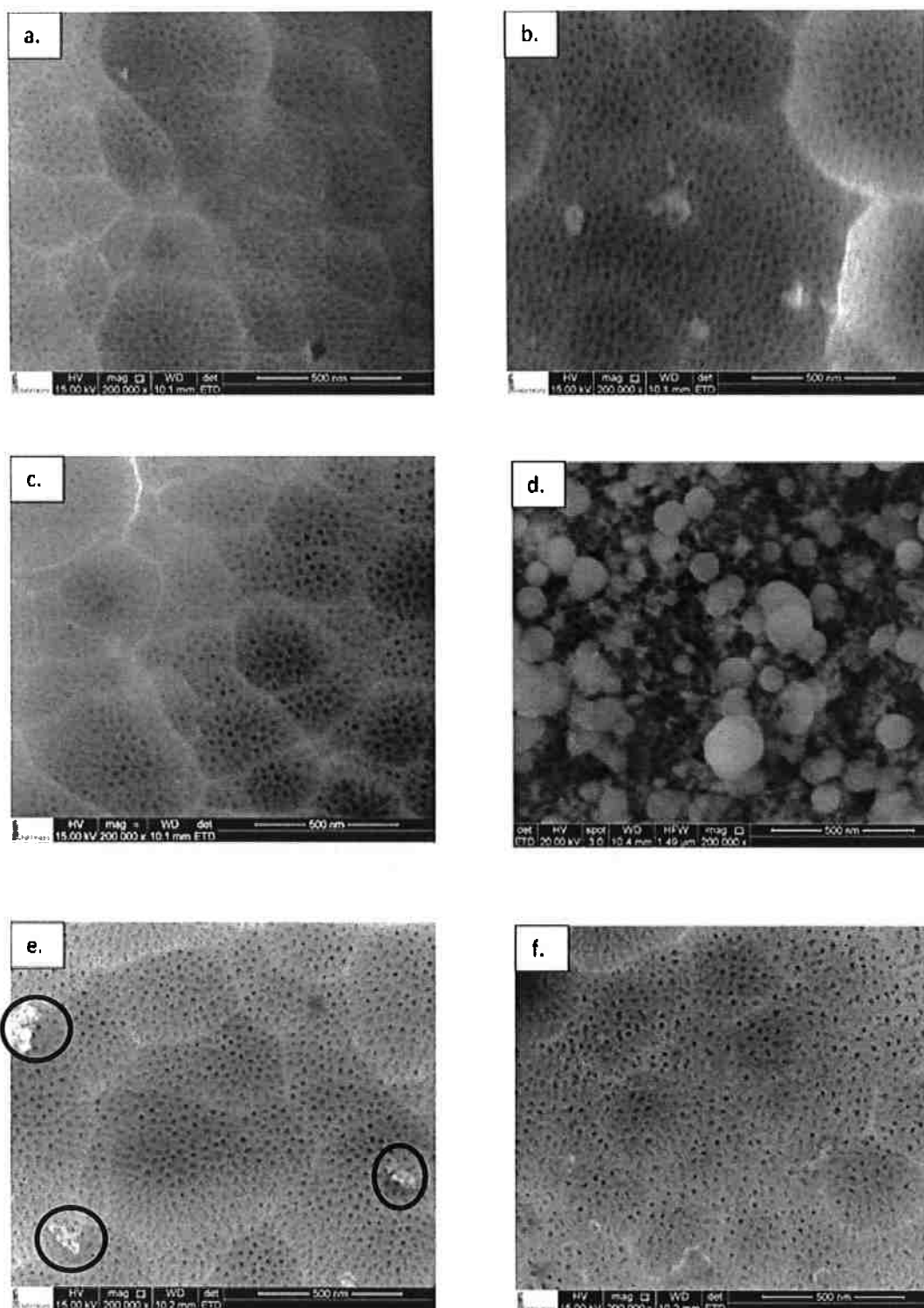


Figura 8. Morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA obtida por MEV sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos (b) HW 20M, (c) Ce 20M, (d) CeP 20M, (e) CeP 5M, (f) CeP 2M.

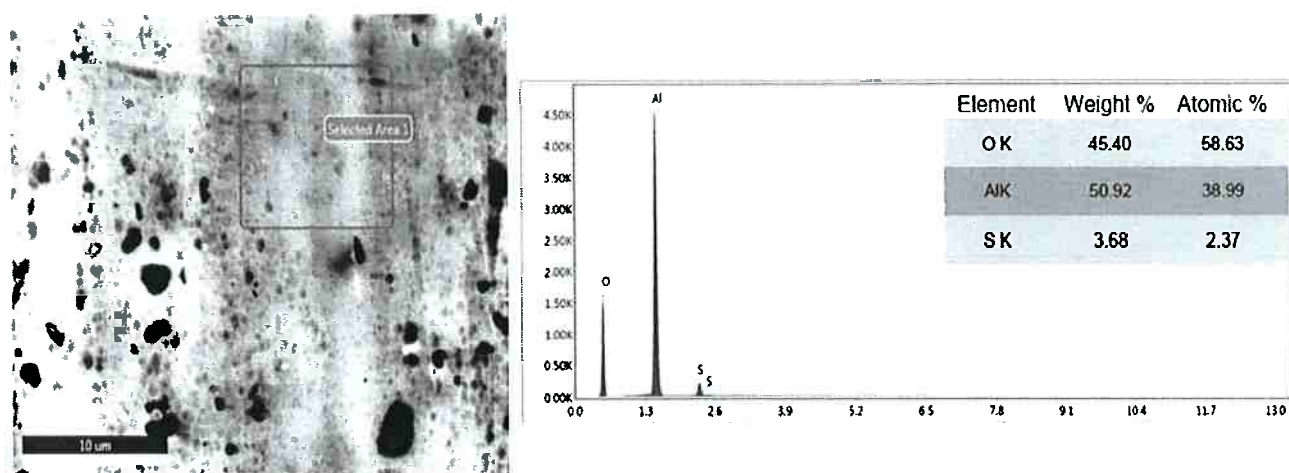


Figura 9. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e sem pós-tratamento (UNS).

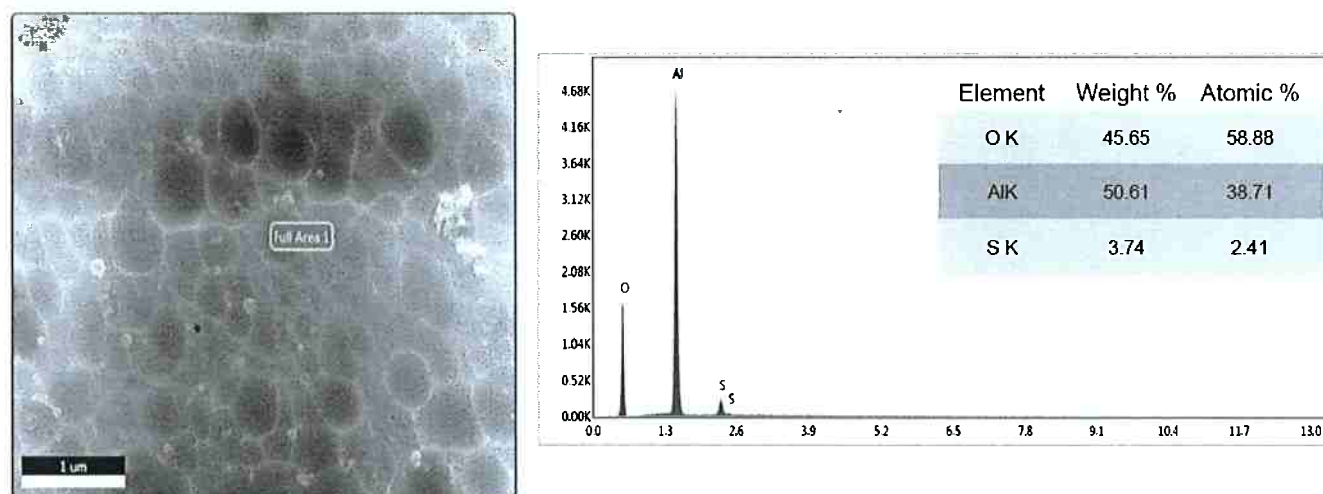


Figura 10. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento HW 20M.

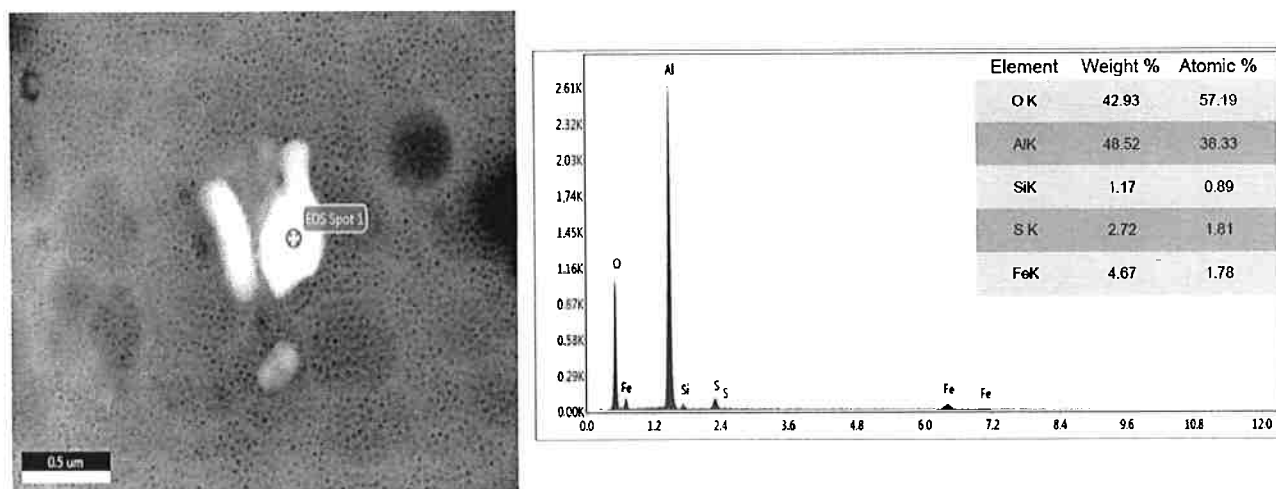


Figura 11. Análise EDS da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce 20M.

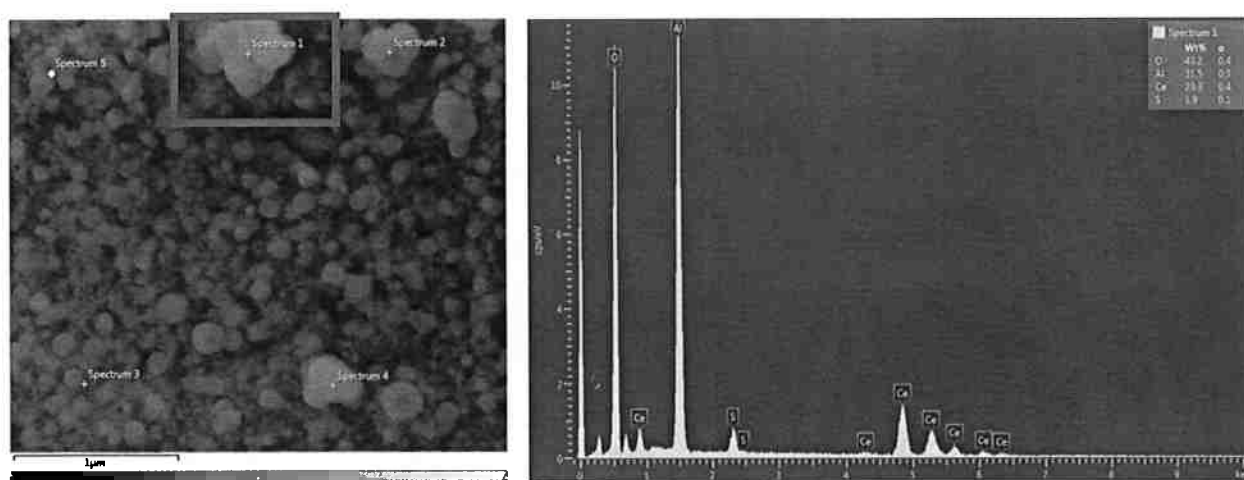


Figura 12. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 20M.

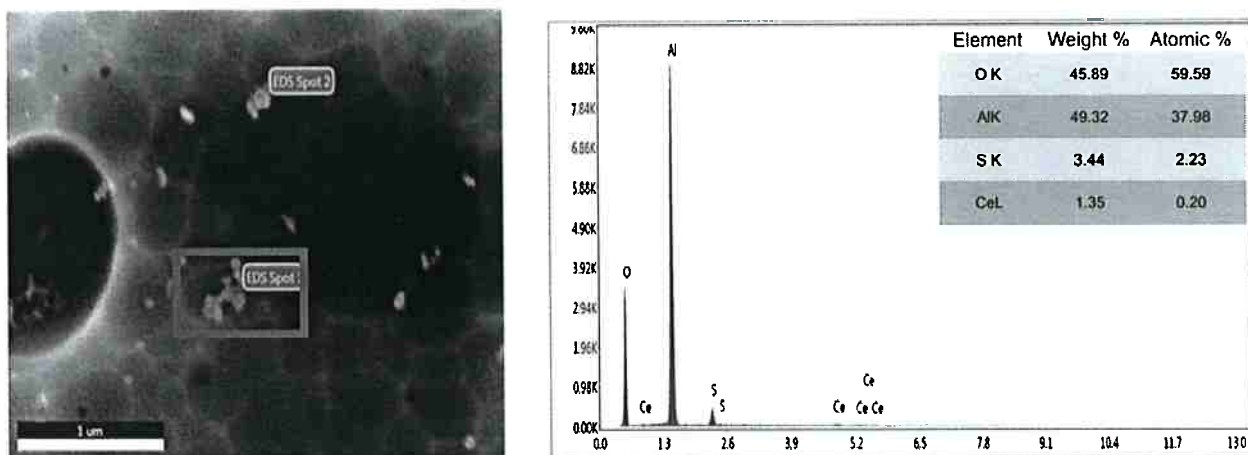


Figura 13. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 5M.

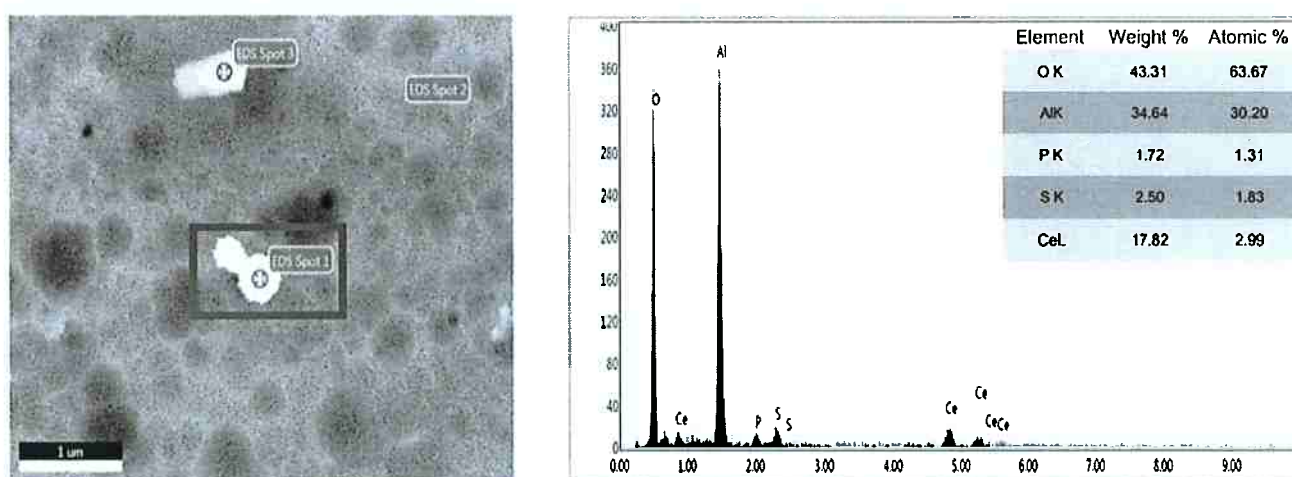


Figura 14. Análise EDS para a região destacada da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento CeP 2M.

4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga clad anodizada sem e com os diferentes pós-tratamentos

4.2.1 Comparação das respostas de impedância das amostras para os diferentes tipos de pós tratamentos

Diagramas de Bode obtidos por EIS para a liga 2024–T3 clad anodizada em banho TSA são apresentados nas Figuras de 15 a 20, para amostras com os pós tratamentos: UNS, HW 20M, Ce 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M, respectivamente. Os ensaios foram realizados para um tempo de imersão de até 672 horas (28 dias) em uma solução de NaCl 0,1M, quando foram observados sinais de corrosão generalizada ou localizada nas superfícies das amostras.

Em todas as Figuras, com o tempo de imersão, observa-se, na região de baixas frequências, um decréscimo progressivo de até uma ordem de grandeza nos valores dos módulos de impedância das diferentes amostras, relacionado com a degradação da camada. O valor do módulo da impedância em baixas frequências (BF) pode ser diretamente relacionado à resistência à corrosão efetiva do sistema, e, conseqüentemente, à capacidade protetora da camada de óxido [41]. Assim, quanto menor for a variação do módulo de impedância em BF, melhor a proteção contra a corrosão dada pelo pós-tratamento. Apesar da amostra com o pós-tratamento CeP 20M (Figura 18) apresentar um comportamento diferente das demais, com valores de módulo de impedância mais estáveis, esses valores são abaixo dos obtidos nos outros pós tratamentos. O pós-tratamento CeP 2M (Figura 20) foi aquele que apresentou um melhor resultado, por sua variação do módulo de impedância em baixas frequências ser menor e mais lenta quando comparado aos outros pós-tratamentos. No próximo item essas observações serão discutidas com maior detalhamento.

Já nas regiões de média e alta frequência, de um modo geral, nota-se que o ângulo de fase decresce nas primeiras 48 horas de imersão, e a partir daí começa a aumentar para todas as amostras. Estas modificações no ângulo de fase nas regiões de altas e médias frequências estão relacionadas às transformações físicas que ocorrem na camada porosa, ou seja, quando a camada anodizada não é selada e exposta a uma solução como a de NaCl 0,1M, o poro inicialmente está totalmente preenchido pela solução e, para tempos curtos de imersão não ocorre a formação de grandes quantidades de produtos de corrosão em seu interior. Porém, conforme a

corrosão vai evoluindo tem-se a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros que vão se acumulando e bloqueando parcialmente o poro, causando assim uma auto selagem da camada [42, 43], o que pode se observar pela formação de um segundo patamar no diagrama na faixa de alta frequência. Esta interpretação é corroborada pelo aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão nas regiões de altas e médias frequências, confirmando a maior dificuldade para passagem da corrente.

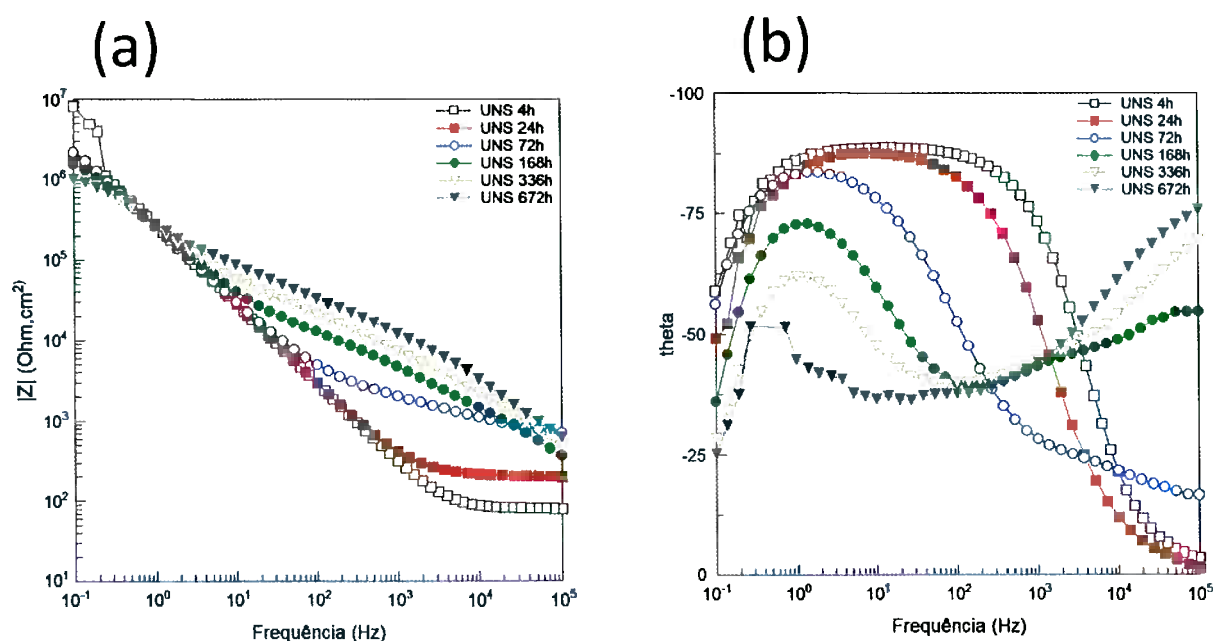


Figura 15. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 clad sem pós-tratamento (UNS), em solução de NaCl 0,1 M, para tempos de imersão até 672 horas.

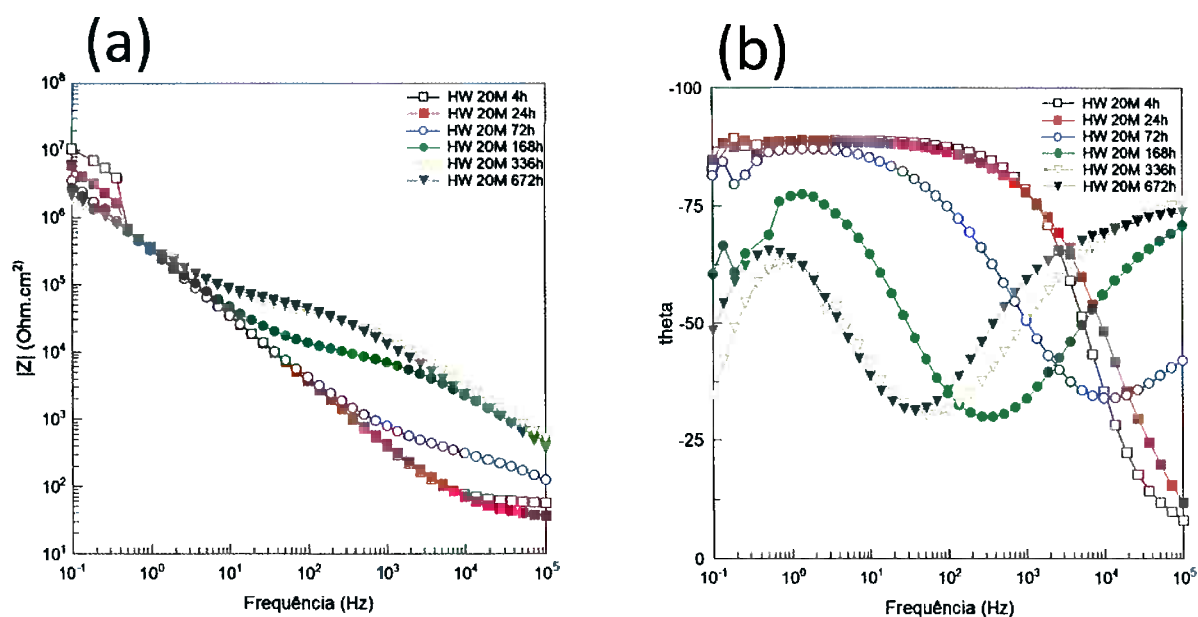


Figura 16. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento HW 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

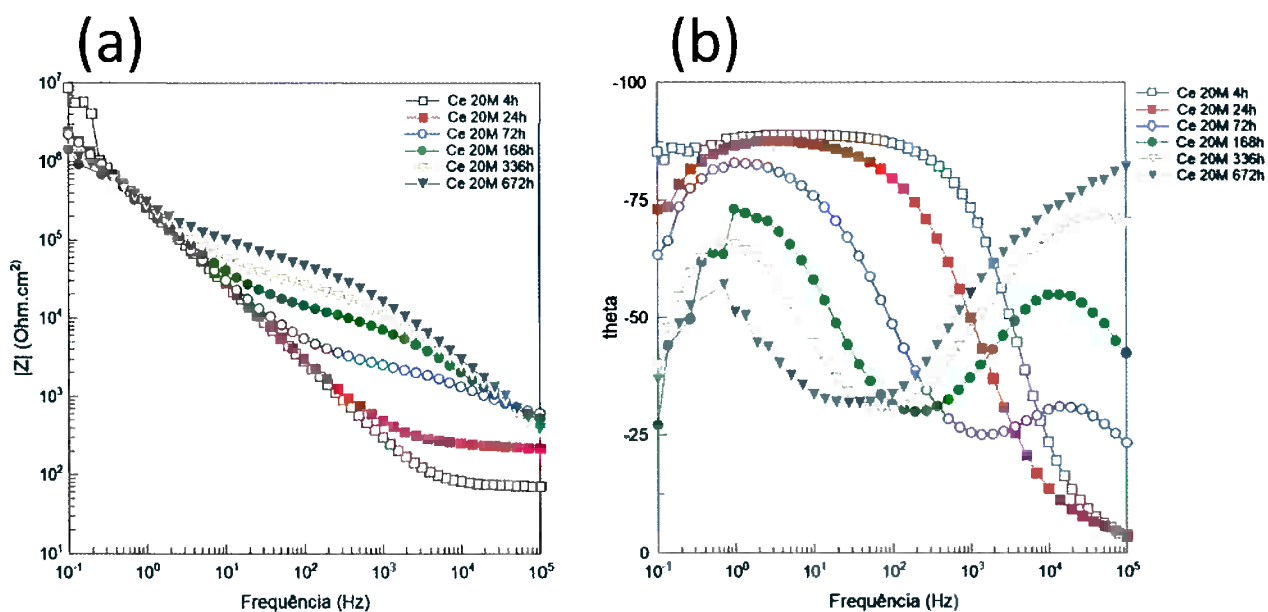


Figura 17. Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento Ce 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

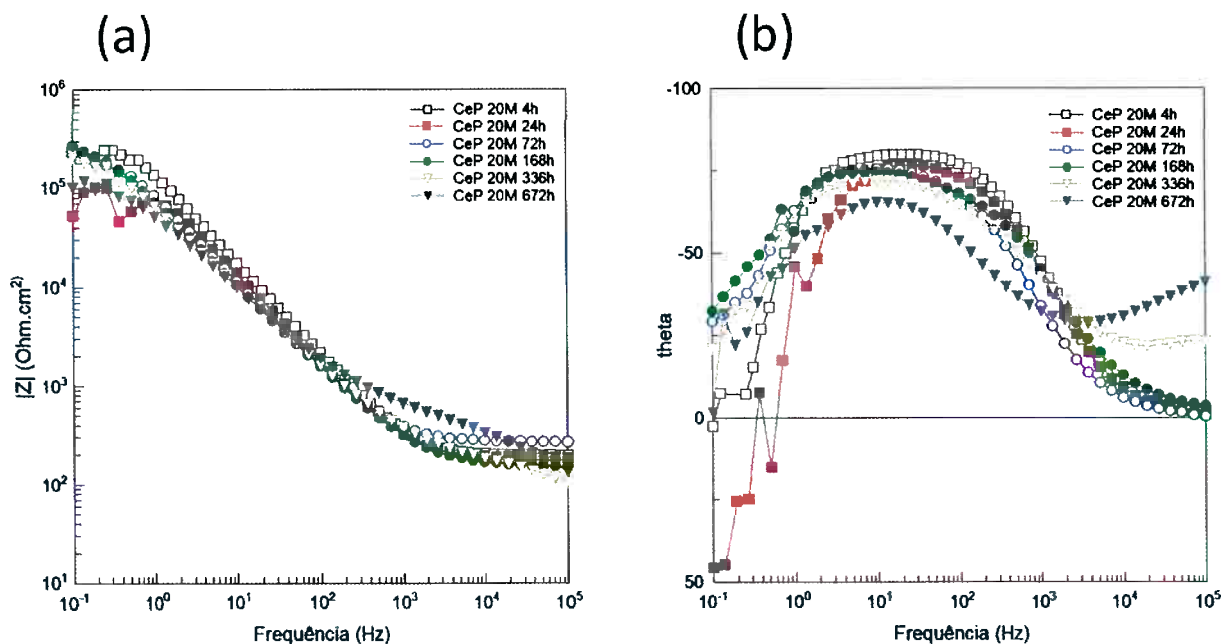


Figura 18. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

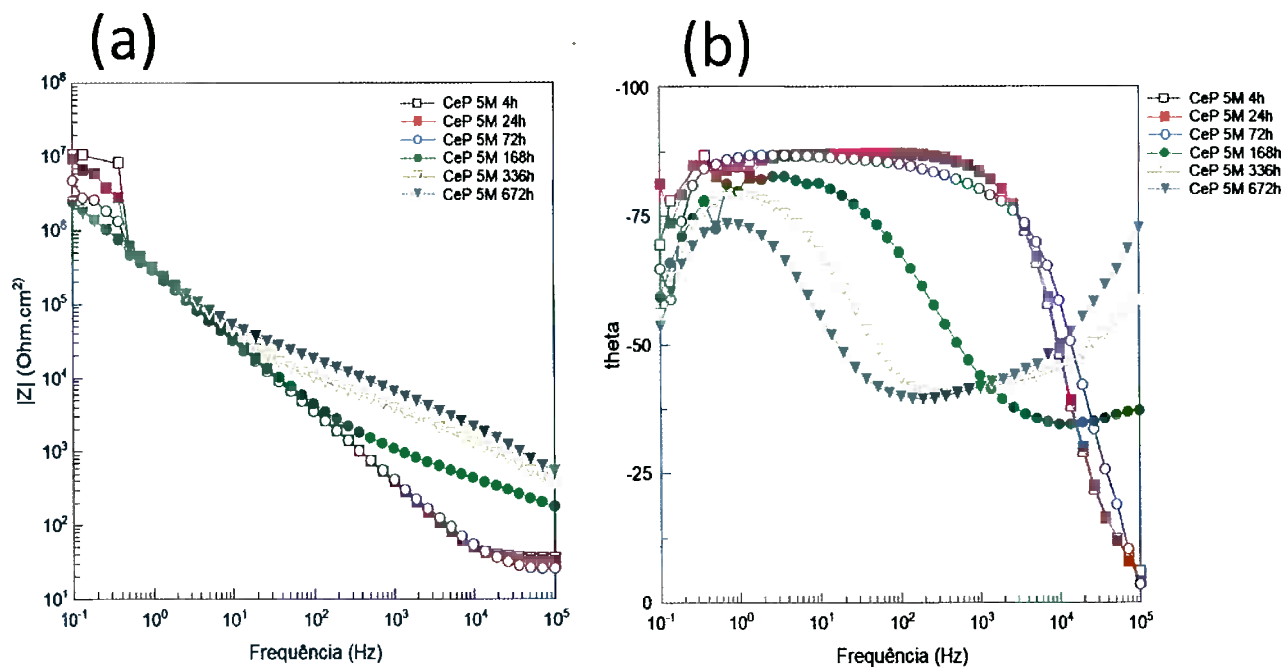


Figura 19. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 5M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

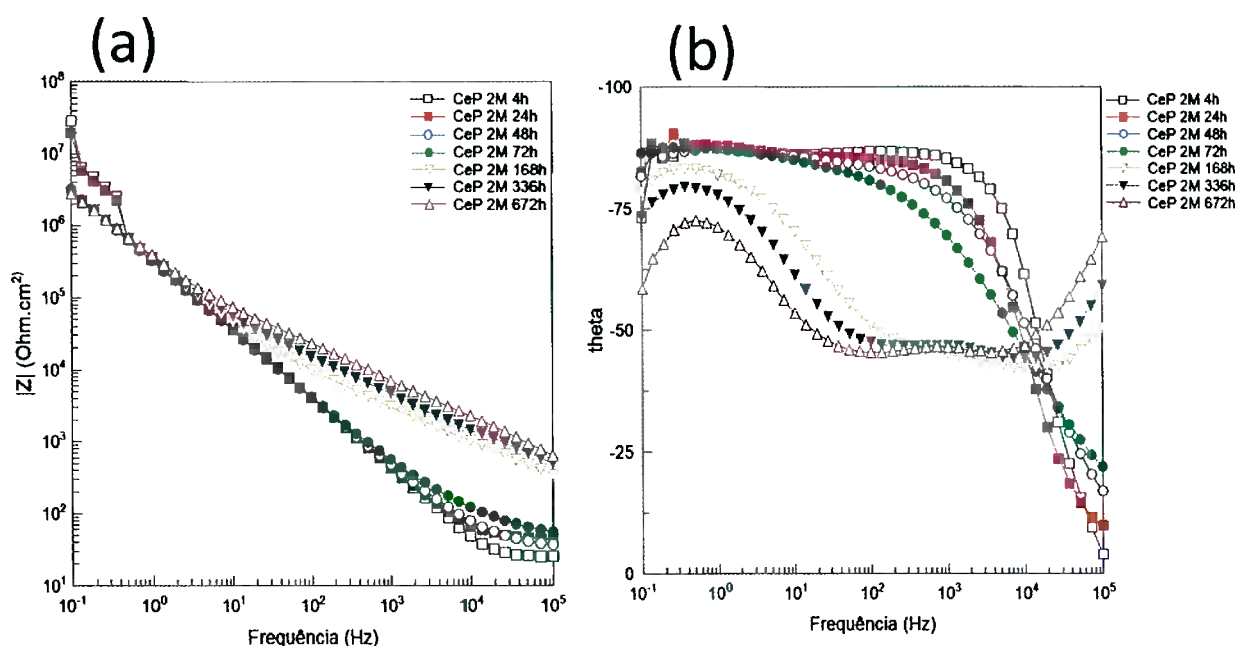


Figura 20. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 2M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

4.2.2 Comparação das respostas de impedância das amostras para diferentes tempos de ensaios

Nesta seção serão apresentadas comparações entre as respostas de impedância das amostras com os diferentes pós-tratamentos e da amostra apenas anodizada (UNS) para tempos selecionados.

Para 04 horas de imersão (Figura 21), tempo mais curto de ensaio, verifica-se que todas as amostras apresentam ângulo de fases próximos a -90° em toda a faixa de frequência, o que é indicativo da sobreposição de ao menos duas constantes de tempo. De acordo com a literatura, a constante de tempo em altas frequências (AF) estaria associada à fenômenos relacionados com a camada porosa, enquanto em BF tem-se a resposta da camada barreira [46]. Os ângulos de fase apresentados por todas as amostras são semelhantes àqueles obtidos por Gonzalez et al. (1999) para camadas porosas não seladas (as duas constantes de tempo não se encontram perfeitamente separadas), indicando que todos os pós-tratamentos empregados não foram capazes de fechar os poros [47]. Exceto para a amostra submetida ao pós-tratamento CeP 20M, os módulos de impedância BF são semelhantes para todas as amostras indicando resistência semelhante à corrosão. O comportamento de

impedância da amostra CeP 20M indica que, para esta amostra específica, pode ter ocorrido deterioração excessiva da camada anodizada devida a um tempo excessivo de imersão na solução contendo íons Ce e H_2O_2 . Esta hipótese encontra apoio nos menores ângulos de fase encontrados em altas frequências para esta amostra particular.

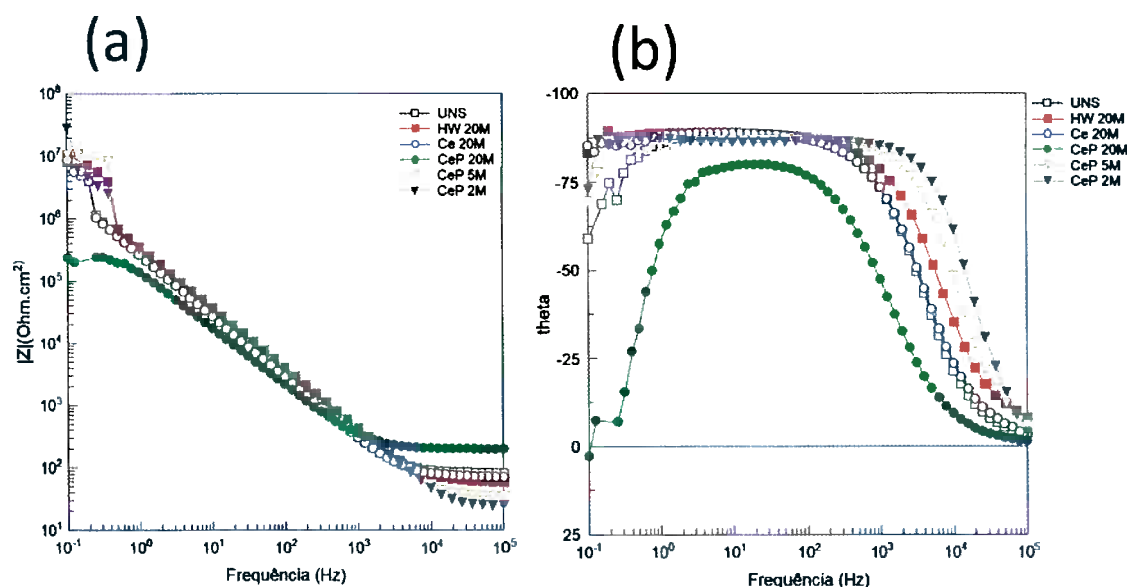


Figura 21. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 4 horas de ensaio.

Os diagramas de impedância da Figura 21 mostram em BF uma descontinuidade no módulo da impedância. Tentativas foram feitas para solucionar este problema, porém, de acordo com o responsável pela assistência técnica dos equipamentos a descontinuidade é consequência da elevada impedância das amostras, que ultrapassa o limite de resolução do equipamento. Como poderá ser observado nos diagramas subsequentes, estas descontinuidades desaparecem com a queda do módulo da impedância.

Na Figura 22 são apresentados os diagramas obtidos após 24 horas de imersão. Como para a Figura 21, o diagrama de módulo de impedância (Figura 22(a)) mostra claramente que a amostra CeP 20M apresenta resistência à corrosão inferior às demais. Esta amostra também apresenta uma queda acentuada do ângulo de fases na região BF, mostrando tendência a comportamento resistivo, o que é indicativo do

início do processo corrosivo na interface [48]. Por sua vez, na região AF observa-se um comportamento diferente entre as amostras HW 20M, CeP 5M e CeP 2M, que apresentam maiores ângulos de fases, e as amostras UNS, Ce 20M e CeP 20M, com menores ângulos de fases. Esta diferença entre as respostas pode indicar que já está ocorrendo precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros destas últimas amostras, mesmo em um tempo tão baixo de ensaio. Porém para duas destas amostras, UNS e Ce 20M, esta dificuldade na passagem da corrente não implica em uma diminuição acentuada da resistência à corrosão em comparação com as demais amostras.

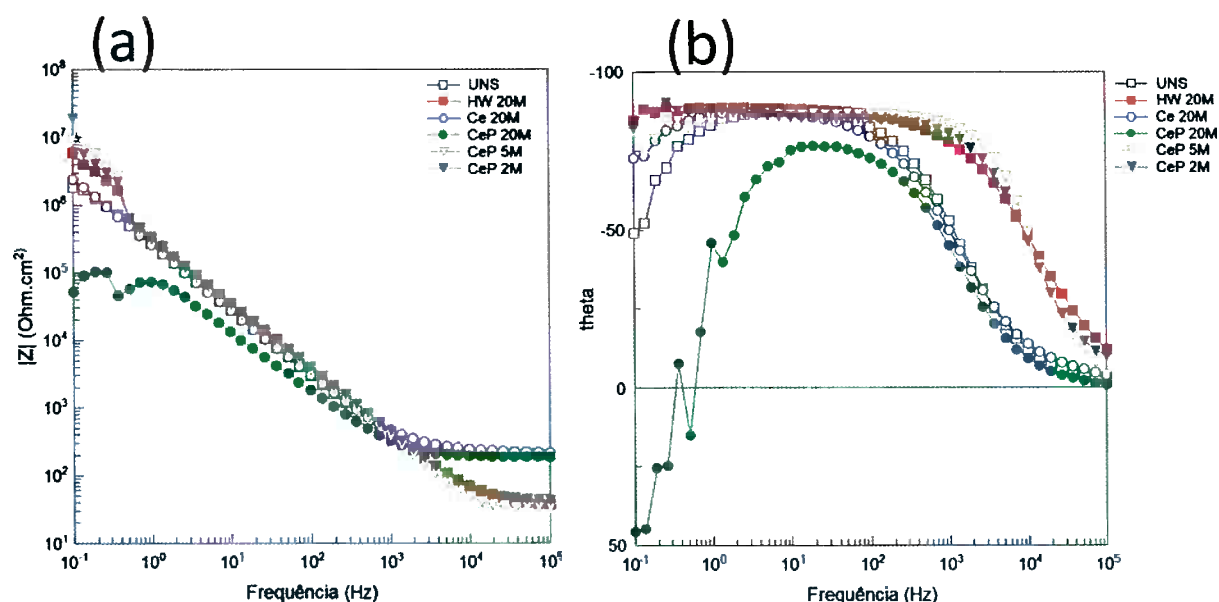


Figura 22. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 24 horas de ensaio.

A comparação entre os diagramas de impedância após 72 horas de ensaio está apresentada na Figura 23. Nesta verifica-se que os módulos de impedância BF (Figura 23(a)) continuam semelhantes e acima de 10⁶ Ohm.cm² para todas as amostras, exceto para a CeP 20M, cujo módulo de impedância é uma ordem de grandeza inferior. Porém, a comparação do módulo de impedância BF para esta amostra após, 72h, com aquele apresentado na Figura 22(a) (24h) mostra um aumento, indicando uma possível recuperação das propriedades protetoras da camada. Por sua vez, os

diagramas de ângulo de fases (Figura 23(b)) na região BF apresentam respostas ligeiramente mais capacitivas para as amostras HW 20M e CeP 2M, o que pode ser indicativo de um melhor desempenho da camada barreira. Já na região AF os ângulos de fase apresentam respostas diferentes para as várias amostras, e também quando comparados com os resultados apresentados na Figura 22(b). As amostras UNS, HW 20M e Ce20M, apresentam um início de separação entre os ângulos de fase, indicando seja a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros ou então o aparecimento de uma nova constante de tempo, que, de toda maneira, estaria associada a esta precipitação [46, 47]. Porém uma discussão mais profunda sobre as possíveis razões que podem levar aos diferentes comportamentos do ângulo de fases foge ao escopo deste trabalho. Nos diagramas de módulo de impedância (Figura 23(a)), verifica-se um aumento da impedância na região AF quando comparado aos ensaios com menores tempos de imersão, apoiando a hipótese de que ocorre precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros da camada anodizada.

Os diagramas de EIS obtidos após 168 horas de ensaio (uma semana) estão apresentados na Figura 24. Comparativamente aos resultados obtidos após 72h de exposição ao eletrólito teste (Figura 23) as diferenças mais importantes ocorreram na região AF tanto nos diagramas de módulo de impedância (Figura 24(a)) como nos de ângulo de fases (Figura 24(b)). Nos primeiros, observa-se um aumento quase que generalizado do módulo da impedância em comparação com os diagramas apresentados nas Figuras 21 a 23, indicando maiores dificuldades de passagem da corrente. Já para os ângulos de fase observa-se uma resposta complexa, constituída por ângulos de fase achatados (inferiores a -90° em módulo) indicando o estabelecimento de mais de uma constante de tempo nesta região de frequências. Este tipo de resposta tem sido observada em amostras anodizadas e seladas [49, 50], o que indica que a precipitação de produtos de corrosão no interior da camada porosa pode estar ocorrendo.

Na região BF dos diagramas da Figura 24, a diferença mais notável entre as amostras ocorreu nos diagramas de ângulo de fases (Figura 24(b)) onde a amostra CeP 2M apresentou ângulo de fases mais elevado que as demais (mostrando comportamento mais capacitivo), o que pode ser interpretado como indicativo de uma maior estabilidade da camada barreira.

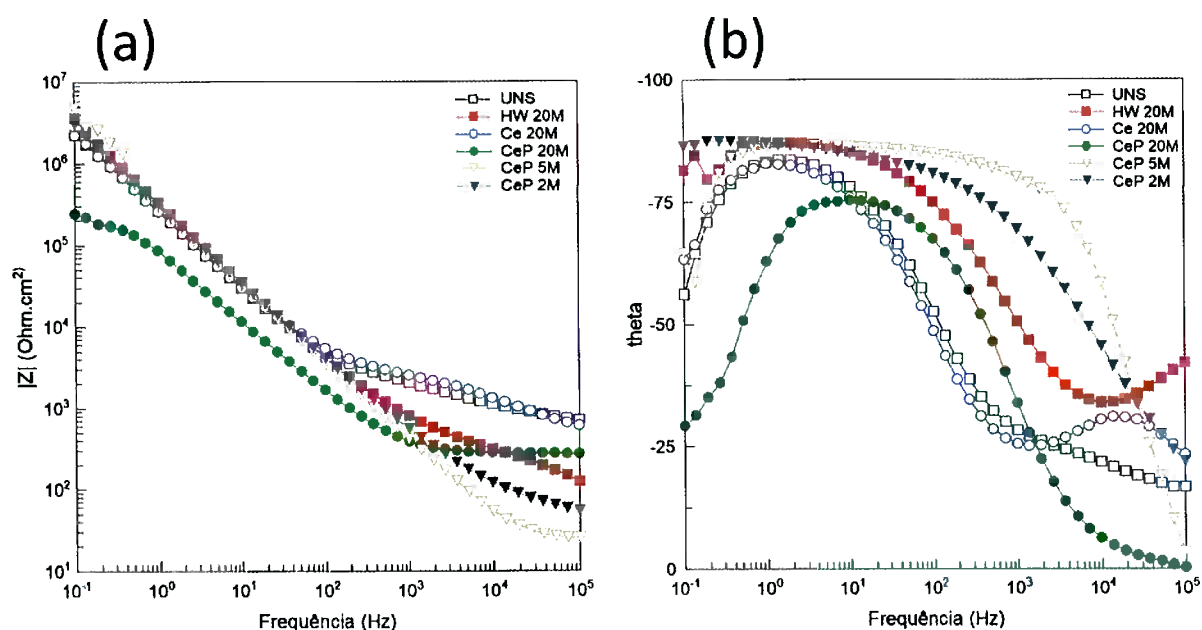


Figura 23. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 72 horas de ensaio.

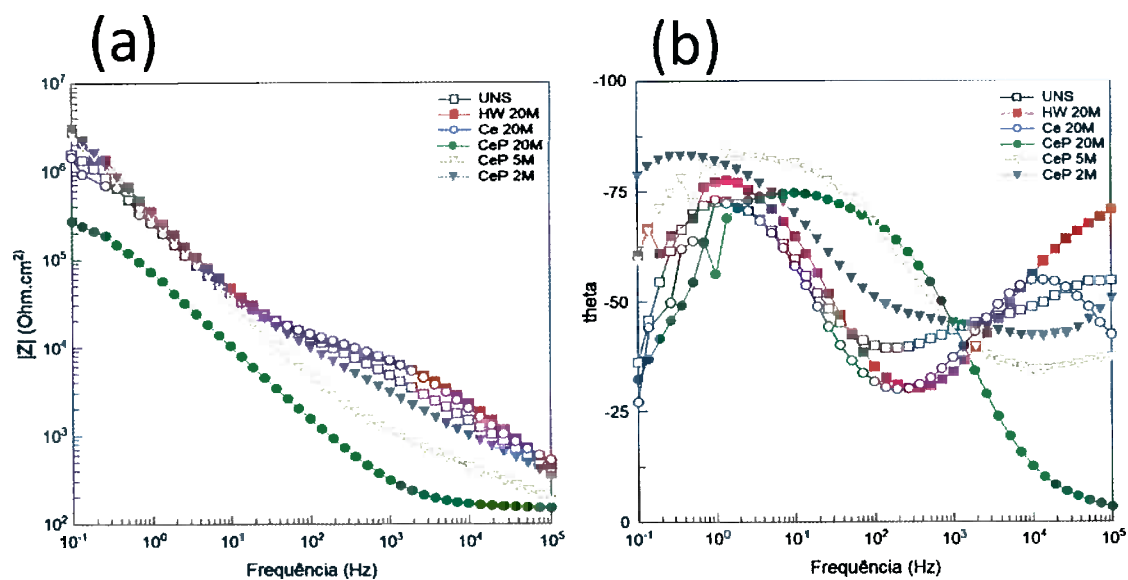


Figura 24. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 168 horas de ensaio.

Para as amostras ensaiadas por 336h (14 dias) e 672h (28 dias), os diagramas estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 25 e 26. Para estes tempos de ensaio, basicamente, verificam-se comportamentos semelhantes àqueles apresentados na Figura 24, e, por isto, os diagramas não serão discutidos em detalhes. Mais notoriamente, identifica-se que o módulo da impedância na região AF continua a aumentar para todas as amostras (inclusive para a amostra CeP 20M), indicando precipitação mais intensa de produtos de corrosão no interior dos poros da camada, e o comportamento sempre mais capacitivo na região BF para as amostras pós-tratadas por 2 e 5 minutos na solução de Ce com H_2O_2 , indicando maior estabilidade da camada barreira. No que se refere aos módulos de impedância, estes continuaram a ser da ordem de 10^6 Ohm.cm^2 para todas as amostras, exceto para aquela pós-tratada na solução CeP 20M que foi ligeiramente superior a 10^5 Ohm.cm^2 , confirmando sua maior susceptibilidade aos processos corrosivos.

Para finalizar esta seção, a Figura 27 apresenta a variação do módulo de impedância BF (0,1 Hz) em função do tempo de ensaio na solução de NaCl 0,1 M para todas as amostras estudadas. Observa-se que a amostra CeP 20M apresentou módulos de impedância, de até duas ordens de grandeza, abaixo dos obtidos para todas as outras amostras, indicando que esse pós-tratamento pode ter deteriorado excessivamente a camada anodizada, diminuindo o seu poder de resistência à corrosão. A amostra Ce 20M apresentou comportamento muito semelhante ao da amostra UNS, o que pode indicar que esse pós-tratamento não trouxe grandes melhorias a estabilidade da camada barreira. As amostras CeP 5M e HW 20M mostraram comportamentos bastantes similares durante todo o ensaio, e com módulos de impedância ligeiramente acima da amostra UNS, o que pode indicar uma leve melhoria na estabilidade da camada barreira com esses pós-tratamentos. Por fim, a amostra CeP 2M apresentou os maiores valores de módulos de impedância ao longo do ensaio, que indica que este foi o pós-tratamento que mais aumentou a resistência a corrosão da liga.

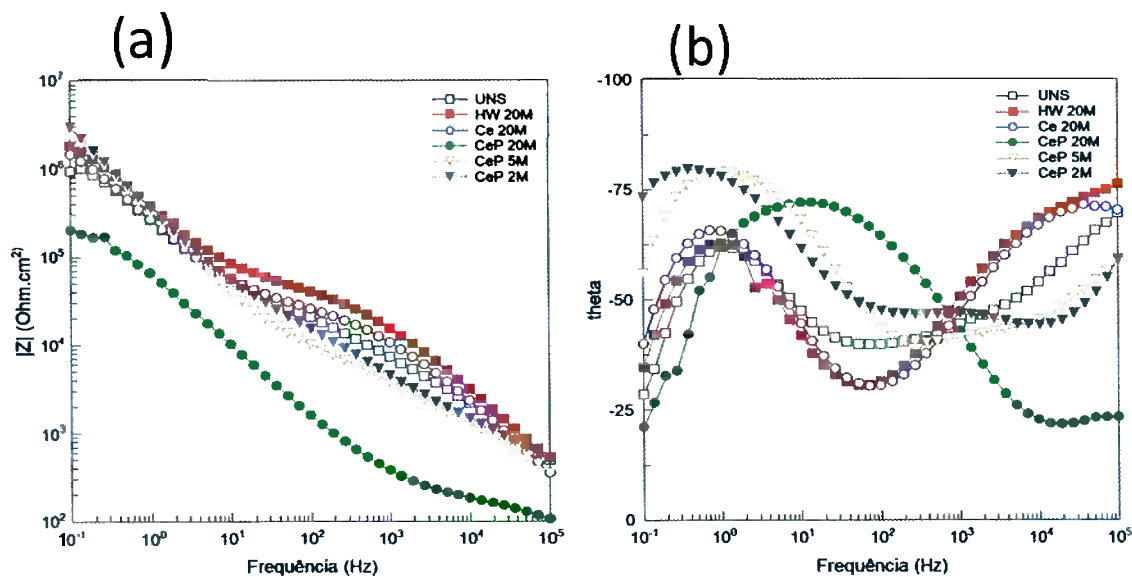


Figura 25. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 336 horas de ensaio.

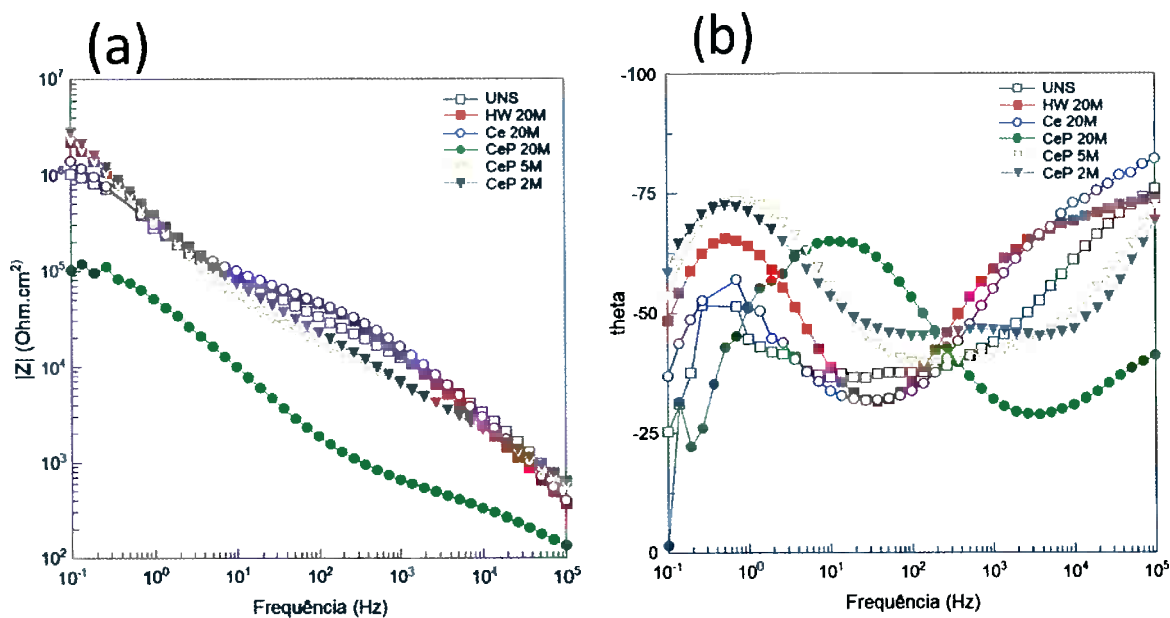


Figura 26. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 M para as amostras da liga 2024 –T3 clad anodizada sem (UNS) e com os pós-tratamentos HW 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M. Diagramas obtidos após 672 horas de ensaio.

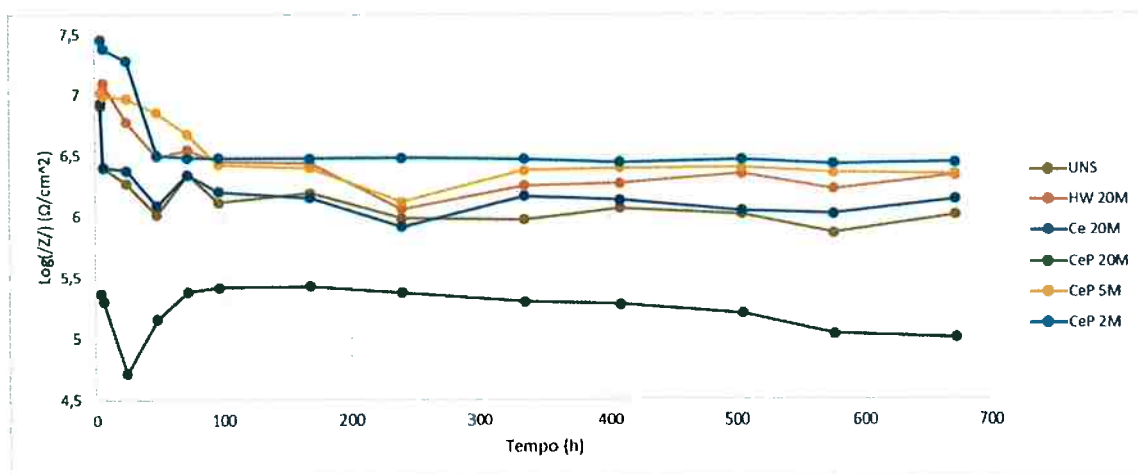


Figura 27. Logaritmo do módulo de impedância para baixas frequências versus tempos de ensaio para a liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em TSA, sem (UNS) e com diferentes pós-tratamentos.

4.2.3 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 anodizadas em TSA com e sem os diferentes pós-tratamentos.

Os resultados obtidos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica EIS foram ajustados em sistemas de circuitos equivalentes com a utilização do software ZView. Uma forma de caracterizar o comportamento eletroquímico entre meio, camada de óxido formada e o metal é através da construção de circuitos equivalentes utilizando os resultados obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica. Um circuito equivalente básico, citado por Carangelo et al. (2016), é apresentado na Figura 28. Nele, R_s representa a resistência da solução, R_w e CPE_w representam a resistência e capacitância das paredes do poro, R_{bl} e CPE_{bl} representam a resistência e capacitância da camada barreira e R_{seal} e CPE_{seal} representam a resistência e a capacitância dos produtos de selagem dos poros da camada. Geralmente, a espessura da camada porosa é da ordem de microns fazendo com que CPE_w tenha um valor baixo e R_w um valor alto, fazendo com que o EIS não consiga estimar o valor R_w , e CPE_w apenas em altas frequências [41].

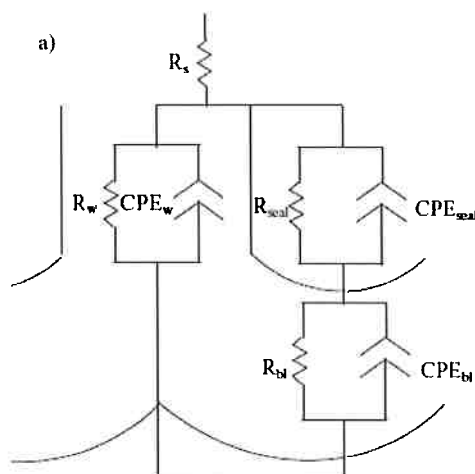


Figura 28. Esquema de um circuito equivalente para uma camada de óxido poroso com selagem [41].

Na Figura 29 são apresentados os circuitos equivalentes propostos para o ajuste dos gráficos obtidos das medições de EIS em solução NaCl 0,1M para tempos de imersão de até 672 horas [41, 42] das amostras, sendo a imagem (a) correspondente ao circuito utilizado para a maioria das amostras até 168 horas (uma semana), e o circuito da imagem (b) foi utilizado para ajustar os resultados das amostras desde 168 horas até 672 horas. A comparação entre os resultados dos diagramas experimentais e ajustados mostrou boa concordância, indicando que o modelo é adequado, porém os valores dos parâmetros ajustados não apresentaram comportamento e tendência adequados, indicando que o procedimento de ajuste precisa ser otimizado, e, por isto, os resultados não serão apresentados neste trabalho.

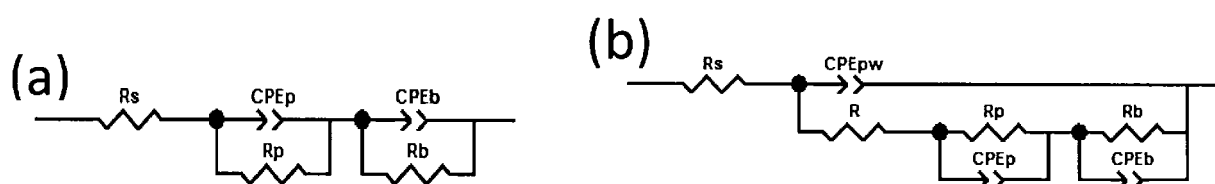


Figura 29. Circuito equivalente usado para ajustar os dados de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 anodizada em TSA com e sem os diferentes pós-tratamentos, (a) 4 – 168 horas, (b) 168 – 672 horas.

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

As figuras 30 a 35 mostram imagens fotográficas da superfície das amostras UNS, HW 20M, Ce 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M, respectivamente, como preparadas (antes) e depois do término dos ensaios de EIS (672h de imersão em solução de NaCl 0,1M).

Inicialmente, destaca-se o fato de que nenhuma das amostras sofreu corrosão intensa na superfície, demonstrando as boas capacidades protetoras da camada anodizada quando produzida a partir de um substrato com microestrutura relativamente livre de impurezas (intermetálicos) e com matriz de alumínio relativamente pura, comportamento que é corroborado pelos elevados valores de impedância apresentados até o término dos ensaios. Eles também indicam que nenhum dos pós-tratamentos adotados afeta significativamente as propriedades da camada anodizada. Outro aspecto a ser destacado é com relação à amostra submetida ao pós-tratamento CeP 20M, que apresentou uma cor amarela intensa (típica das camadas de conversão de óxido de Ce [4, 36]) na condição como preparada, tendo perdido esta coloração ao final dos ensaios de impedância, indicando que a camada de conversão foi dissolvida durante os ensaios (Figura 33).

Comparando-se as diferentes amostras observa-se uma forte perda de brilho para as amostras UNS (Figura 30) e HW 20M (Figura 31), indicando intensa precipitação de produtos de corrosão. A amostra UNS (Figura 30) apresentou a formação de numerosos pites (alguns pites selecionados estão circundados na respectiva figura), sendo visíveis a olho desarmado. Já na amostra HW 20M (Figura 31) não foi observado a olho desarmado a presença de pites, apenas a intensa precipitação de produtos de corrosão, característica da corrosão generalizada. No que concerne às demais amostras, estas se apresentaram mais brilhantes após lavagem da superfície ao término dos ensaios, indicando a menor presença de corrosão superficial. A amostra com o pós-tratamento Ce 20M (Figura 32) apresentou pites pequenos distribuídos aleatoriamente na superfície, enquanto aquela com o pós-tratamento CeP 20M (Figura 33) apresentou padrão semelhante de distribuição de pites superficiais, porém com maiores dimensões. Já para as amostras CeP 5M (Figura 34) e CeP 2M (Figura 35) não foi observada a formação de pites a olho

desarmado, mas notou-se a formação de produtos de corrosão que se aglomeraram em forma de pequenos precipitados (regiões circundadas nas respectivas figuras). Mesmo com essa formação, as superfícies das amostras encontram-se praticamente intactas, confirmando a melhor resistência à corrosão destas amostras.

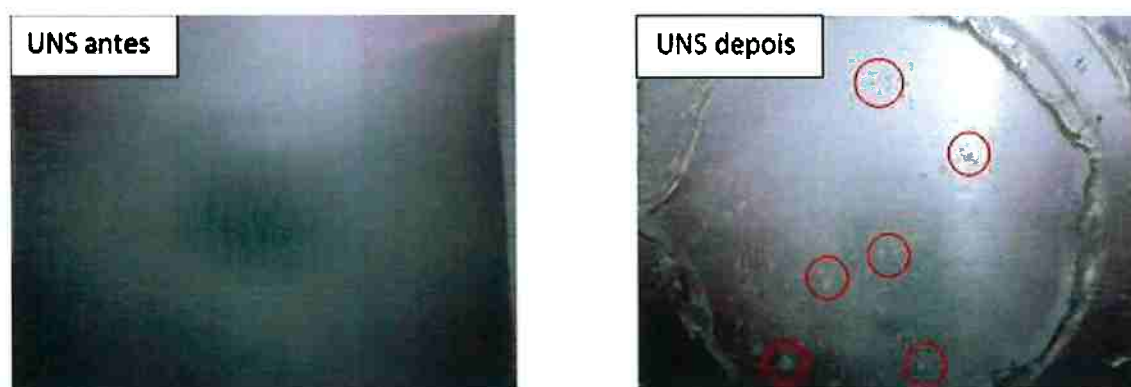


Figura 30. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS) como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.



Figura 31. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento HW 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.



Figura 32. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento Ce 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

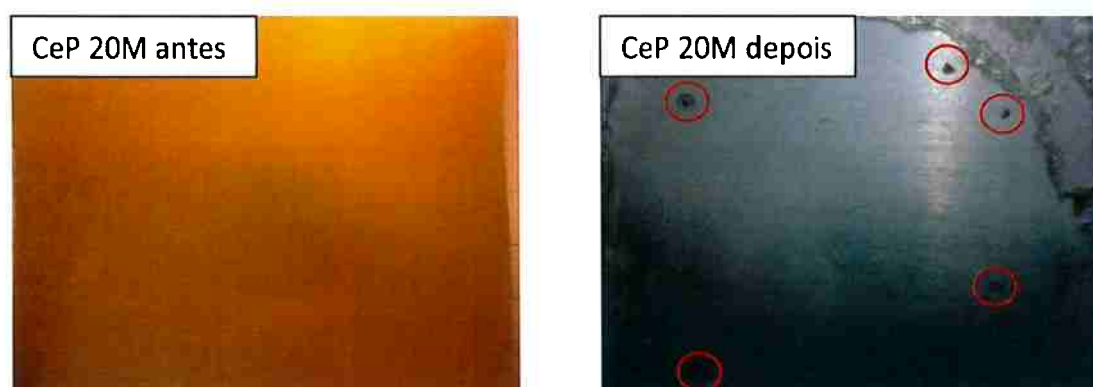


Figura 33. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 20M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.



Figura 34. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 5M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

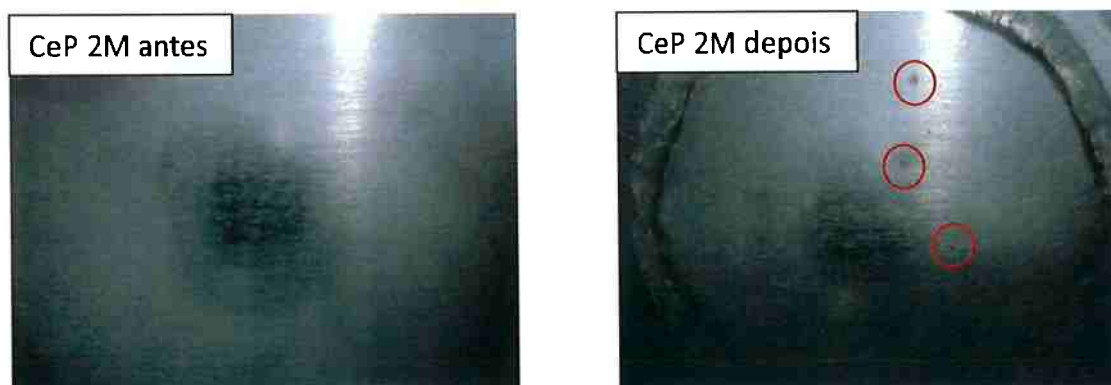


Figura 35. Aparência superficial da amostra da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com pós-tratamento CeP 2M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

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

As figuras 36, 37 e 38, apresentam, respectivamente, micrografias obtidas por MEV e os resultados das análises EDS realizadas em toda a região apresentada para amostras das ligas 2024–T3 clad anodizadas em TSA sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos Ce 20M e CeP 2M respectivamente. Quando comparadas com as análises EDS realizadas antes da imersão (Figuras 9, 11 e 14) percebe-se um aumento na porcentagem de oxigênio e uma diminuição da porcentagem de alumínio o que indica que ocorreu a corrosão e houve perda de alumínio para a solução e/ou a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Além disso, foi detectada pelas análises EDS a presença de Na e Cl que indica a deposição desses elementos presentes na solução na superfície das amostras. Para as amostras UNS e Ce 20M foi detectado um teor não desprezível de Cu. A presença deste elemento, que faz parte da composição da liga 2024-T3, pode indicar que em algumas regiões da amostra a camada clad pode ter sido perfurada pelo processo corrosivo, expondo a liga 2024-T3. Essa observação é corroborada pela presença de pites visíveis a olho desarmado na amostra e que o tempo de ensaio foi longo (28 dias). Já para a amostra pós-tratada em CeP 2M, além de não ter sido detectada a presença de Cu na superfície, a camada anodizada ainda apresenta a característica de “escalope” típica da amostra como preparada (Figura 7(a)) indicando que a corrosão superficial foi desprezível e confirmando o seu melhor desempenho de resistência à corrosão.

Não foi possível a realização da análise por MEV e EDS para as amostras HW 20M, CeP 20M, e CeP 5M, por estas não apresentarem o comportamento condutor necessário para a visualização da morfologia no equipamento. Em uma nova tentativa, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, porém, a morfologia foi toda coberta por esse procedimento, não sendo possível sua visualização.

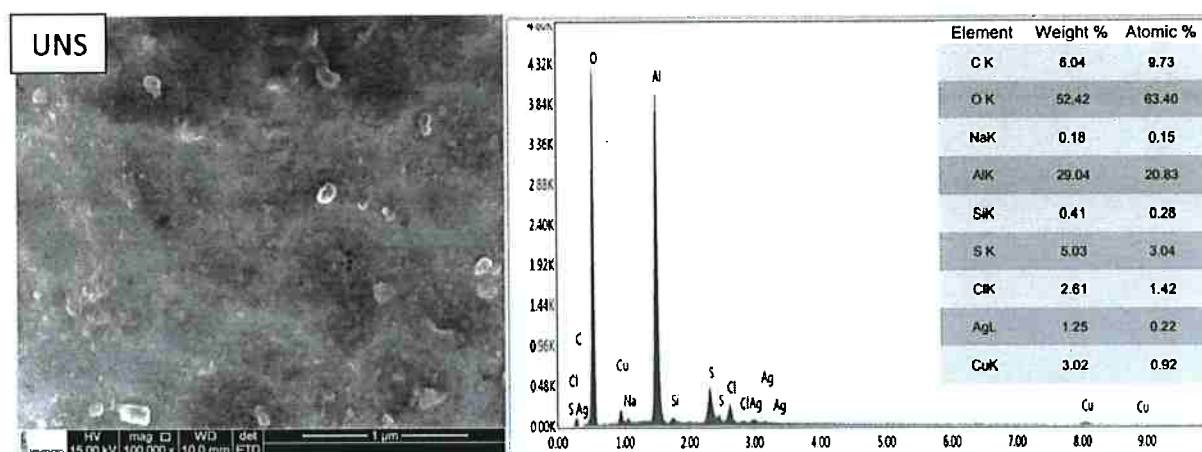


Figura 36. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e sem pós-tratamento (UNS) após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.

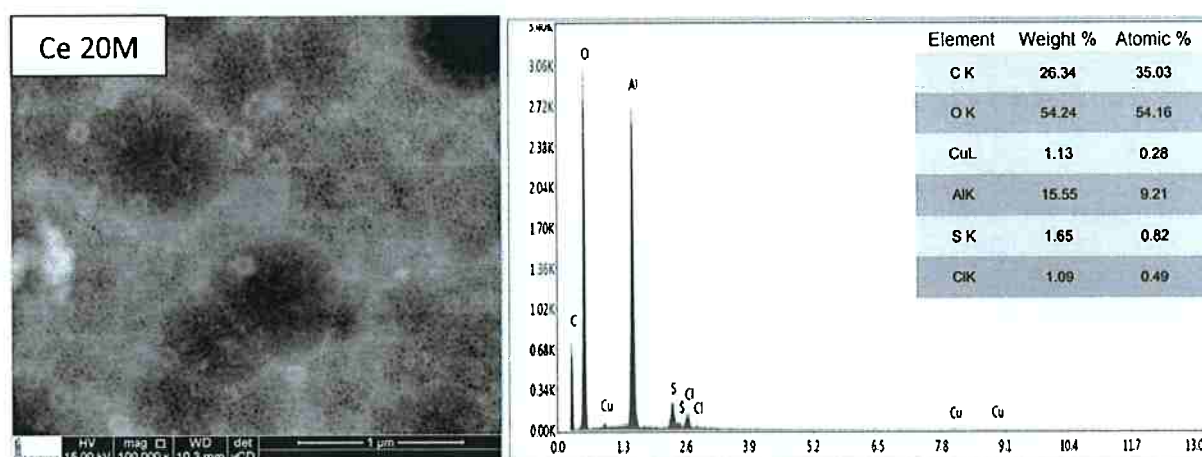


Figura 37. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce 20M após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.

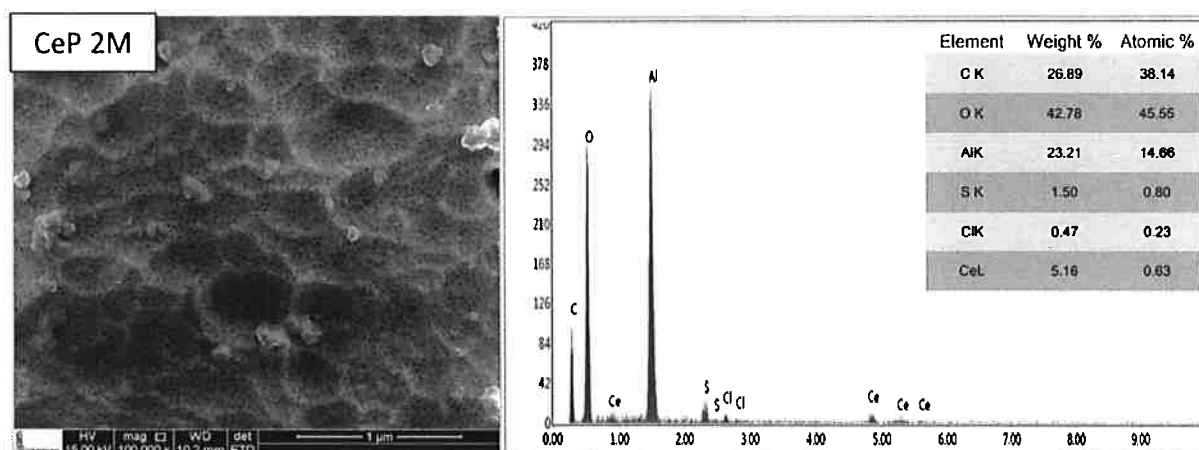


Figura 38. Micrografia por MEV com análise por EDS de toda a região selecionada da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento CeP 2M após 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1M.

4.5 Caracterização morfológica das amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratadas em banho contendo Ce e H₂O₂

Dando prosseguimento ao projeto, foram produzidas camadas de anodização em TSA na liga de alumínio 2024-T3. Porém, como etapas de pós-tratamentos foram escolhidas apenas aquelas condições que apresentaram melhores desempenhos com a liga 2024-T3 clad: CeP 5M (L CeP 5M) e CeP 2M (L CeP 2M), mantendo como referência amostras da liga anodizada e não selada (L UNS).

A Figura 39 apresenta micrografias por MEV da morfologia superficial das amostras da liga 2024-T3 anodizadas em banho TSA sem pós-tratamento: (a) L UNS (sem selagem), e pós-tratadas com (b) L CeP 5M e (c) L CeP 2M. Analisando as imagens, observa-se que a camada anodizada e não pós-tratada (L UNS – Figura 39(a)) tem aparência porosa e não homogênea, os poros são irregulares, assim como observado na literatura [23]. Esta camada é profundamente diferente daquela produzida na liga com clad (Fig. 8 (a)), resultado já esperado, pois a liga 2024-T3 possui composição complexa (com adição de diferentes elementos de liga) com diversos intermetálicos em sua composição. Estes oxidam em taxas diferentes da matriz, formando uma camada porosa e irregular quando comparada com a matriz [32-35]. Além do mais, durante a anodização, ocorre o enriquecimento superficial em cobre da matriz da liga cuja oxidação introduz defeitos na estrutura da camada de óxido, associados não apenas à inclusão de partículas de óxido de cobre na camada anodizada, mas, principalmente à formação de gás oxigênio a partir da oxidação de

OH^- sobre estas partículas e que se acumulam em vazios e explodem ao atingirem determinada pressão [29].

O aspecto microestrutural das amostras pós-tratadas em banho contendo Ce e H_2O_2 : L CeP 5M (Figura 39(b)) e L CeP 2M (Figura 39(c)), foi semelhante ao da amostra apenas anodizada, com a diferença de que nestas amostras foi possível observar a presença de precipitados globulares dispersos (precipitados selecionados estão circundados nas respectivas figuras) na Figura 37(b) e de outros com menores dimensões na Figura 39(c).

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam micrografias juntamente com as análises por EDS para as regiões de óxido e de intermetálicos para as amostras L UNS, L CeP 5M e L CeP 2M, respectivamente. Para a amostra L UNS (Figura 40), no óxido poroso, foram encontrados, além do Al e O, os elementos cobre, magnésio e manganês, indicando a incorporação de elementos de liga na camada. No defeito, foi detectado apenas Al e O, indicando ser um IM rico em Mg que foi oxidado.

Já as análises por EDS para as amostras L CeP 5M (Figura 41) e L CeP 2M (Figura 42) mostraram a presença de cério tanto sobre a matriz do óxido, como sobre os IM, com maior quantidade nesta última região. A comparação destes resultados com aqueles obtidos com a liga clad anodizada e submetida aos mesmos pós-tratamentos indica que a microestrutura heterogênea da camada anodizada gerada sobre a liga favorece à deposição de Ce, o que está dentro das expectativas. Surpreendentemente, no óxido formado sobre a matriz nas amostras L CeP 5M e L CeP 2M não foram identificadas a presença de elementos de liga, este aspecto terá que ser investigado com mais profundidade pois o procedimento de anodização foi idêntico para todos os três substratos.

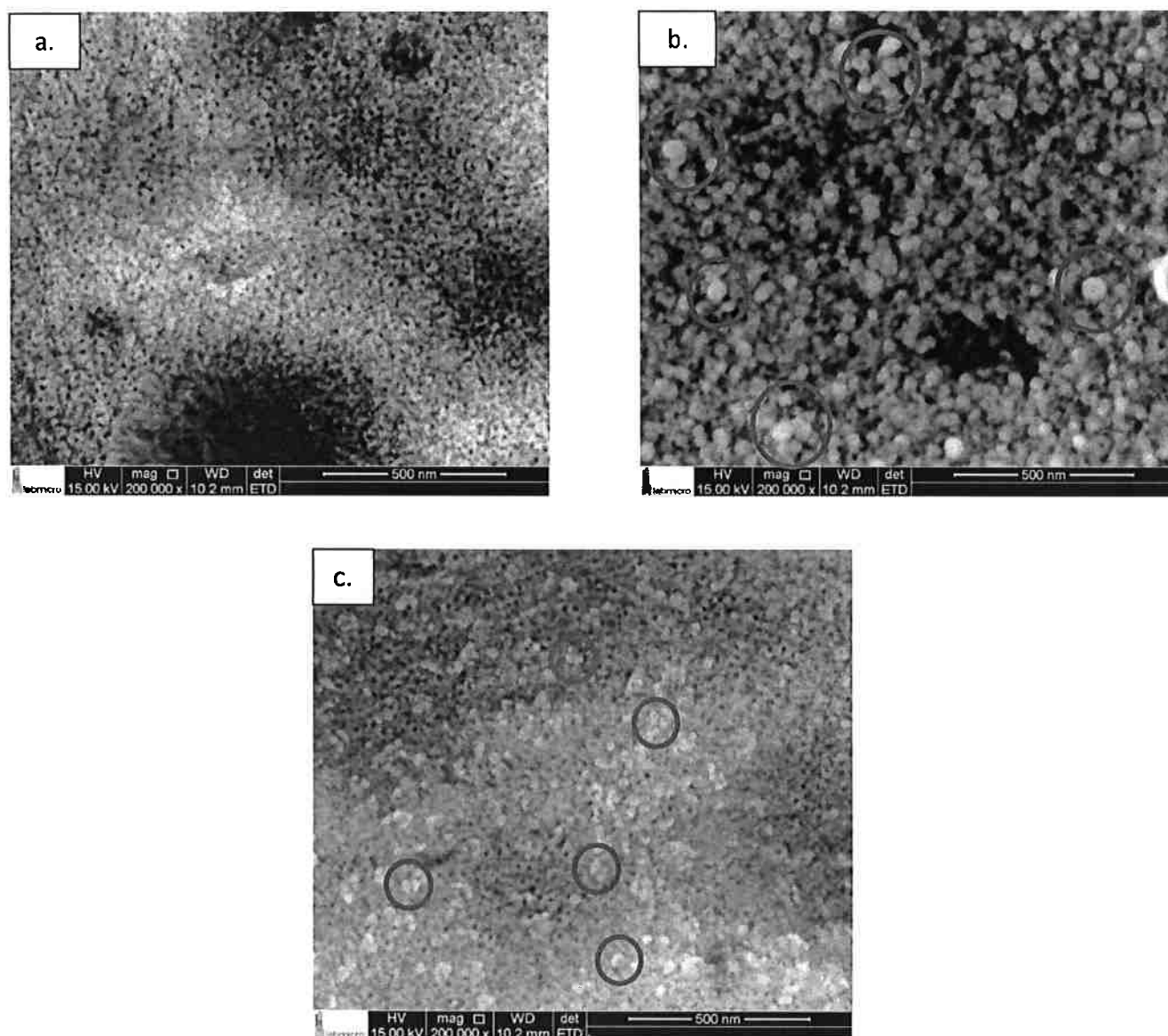


Figura 39. Micrografias por MEV da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem pós-tratamento (a) L UNS (sem selagem), e com os pós-tratamentos (b) L CeP 5M, (c) L CeP 2M.

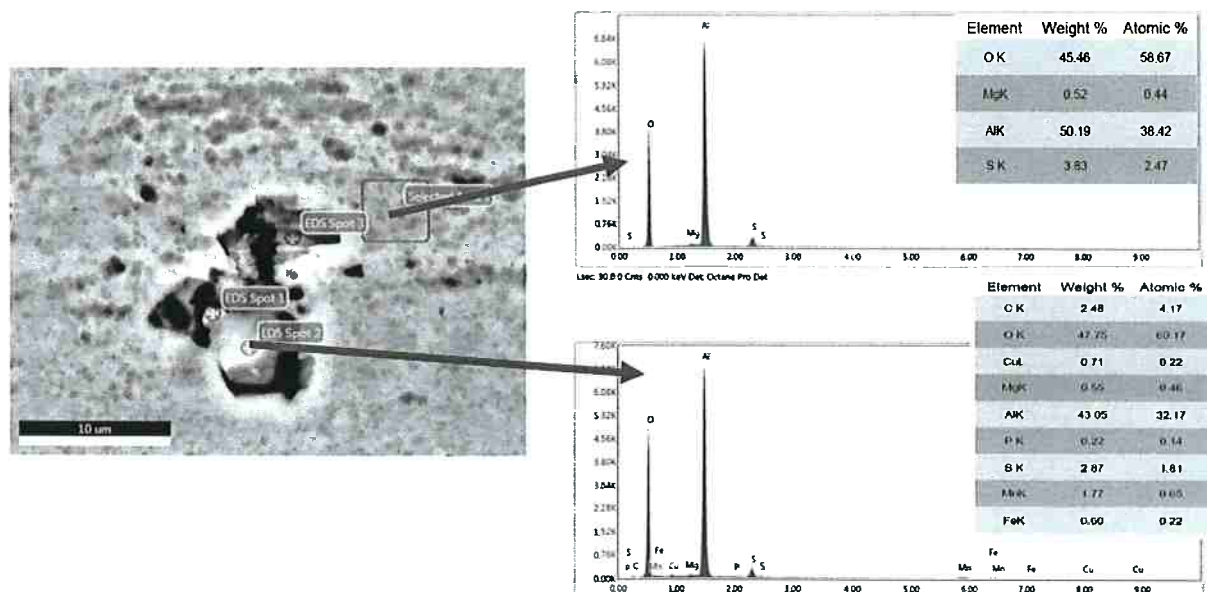


Figura 40. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e sem pós-tratamento (L UNS).

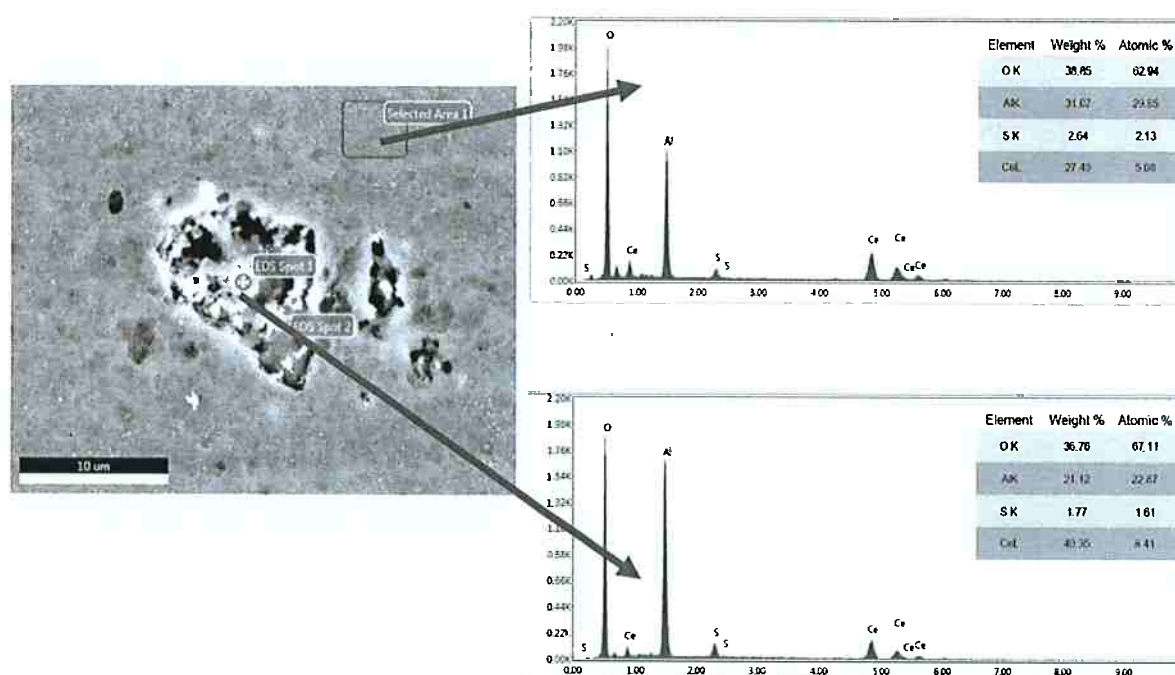


Figura 41. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e com o pós-tratamento L CeP 5M.

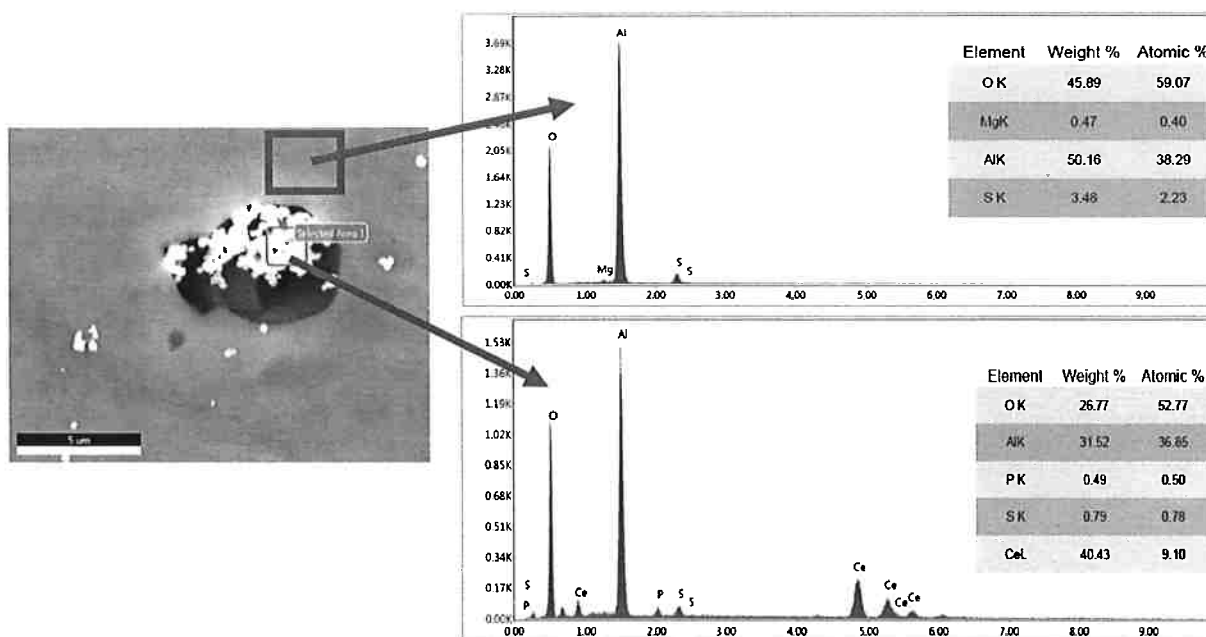


Figura 42. Micrografia obtida por MEV e análises por EDS das regiões indicadas da superfície da liga 2024-T3 anodizada em TSA e com o pós-tratamento CeP 2M.

4.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024-T3 sem e com os diferentes pós-tratamentos

Os diagramas de Bode obtidos durante ensaio em NaCl 0,1 M para a liga 2024-T3 anodizada em TSA sem (L UNS) e com os pós-tratamentos L CeP 5M e L CeP 2M são apresentados nas Figura 43, 44 e 45, respectivamente. O tempo total de duração do teste foi de 672h. Para todas as amostras observa-se um decréscimo progressivo e bastante acentuado, de até três ordens de grandeza, nos valores do módulo de impedância com o tempo de imersão, sendo este bem mais acentuado que o verificado para as amostras da liga com clad. Esta diferença de comportamento já era esperada, já que, como evidenciado pela caracterização microestrutural e já discutido nos itens anteriores, a camada anodizada formada sobre a liga 2024-T3 não é tão homogênea quanto na liga com cladeamento, comprometendo sua resistência à corrosão.

Comparando o comportamento das três amostras estudadas L UNS (Figura 43), L CeP 5M (Figura 44) e L CeP 2M (Figura 45), nota-se que para tempos curtos de imersão os ângulos de fase são alargados, e a impedância BF tem ordem de grandeza próxima a 10^7 Ohm.cm². Este comportamento é semelhante ao observado

para as camadas anodizadas produzidas a partir do material cladeado (UNS: Figura 15, CeP 5M: Figura 19, CeP 2M: Figura 20) e indica que, inicialmente, a camada anodizada apresenta boa resistência à corrosão. Entretanto, entre aproximadamente 48h e 72h de ensaio, dependendo da amostra, nota-se um forte decréscimo do ângulo de fases na região AF, que, posteriormente começa a aumentar. Esta sequência de eventos é acompanhada pela queda contínua do módulo da impedância e também pelo aparecimento de uma nova constante de tempo no diagrama de fases na região BF, indicando a aceleração do processo corrosivo que podia ser acompanhada visualmente pelo aparecimento de pontos de corrosão na superfície das diferentes amostras.

Nos ensaios realizados com as amostras cladeadas e anodizadas, também foi observado um aumento do ângulo de fases AF com o aumento do tempo de ensaio, o que, na discussão foi associado ao fechamento progressivo dos poros por produtos de corrosão precipitados. Porém, esta interpretação não se aplica às amostras da liga 2024-T3 anodizada visto que, durante a imersão, o aumento do ângulo de fases AF foi acompanhado de forte queda do módulo da impedância e também de grande progressão da corrosão na superfície das amostras. Deste modo, o ângulo de fases AF observado a partir de 96h de ensaio pode ser atribuído à intensa precipitação de produtos de corrosão na superfície das amostras, que, no entanto, não protegem o substrato contra a corrosão.

A Figura 46 apresenta os diagramas de Bode na solução de NaCl 0,1M para as amostras L UNS, L CeP 5M e L CeP 2M em tempos selecionados: 4h, 48h, 96h, 168h, 504h, 672h, os quais foram escolhidos de modo a melhor evidenciar a diferença na evolução da resposta de impedância entre as diferentes amostras.

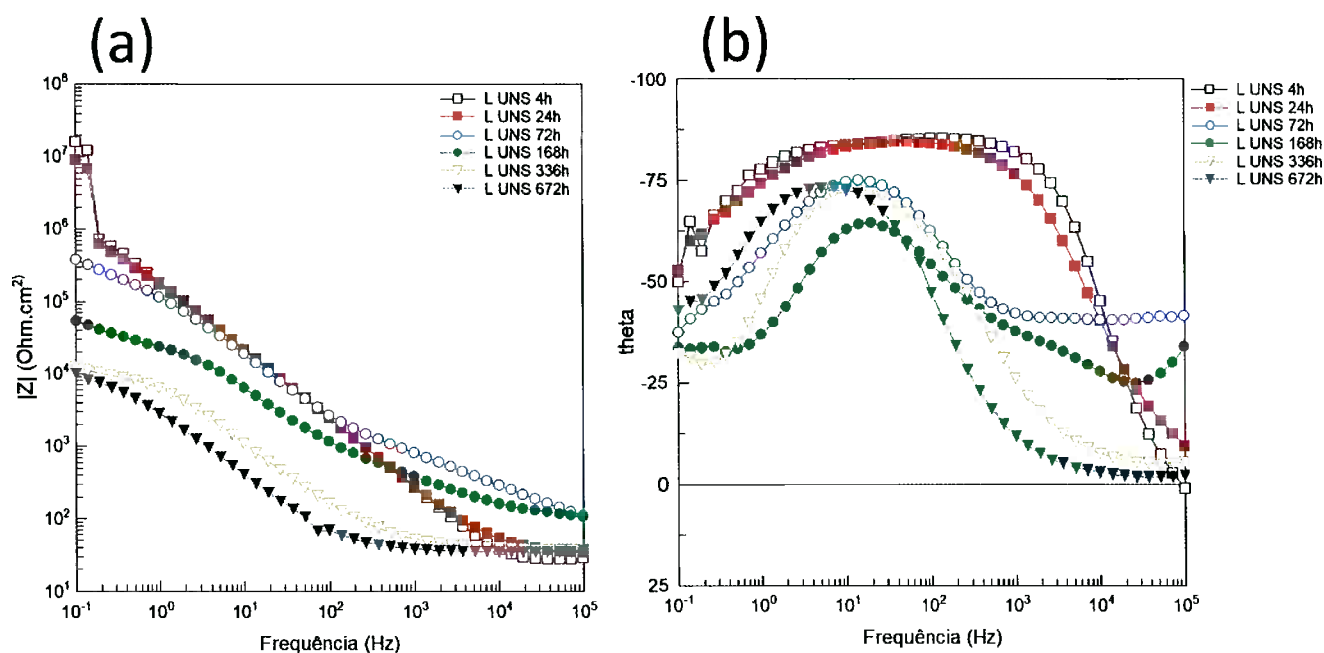


Figura 43. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 sem pós-tratamento (L UNS), em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.

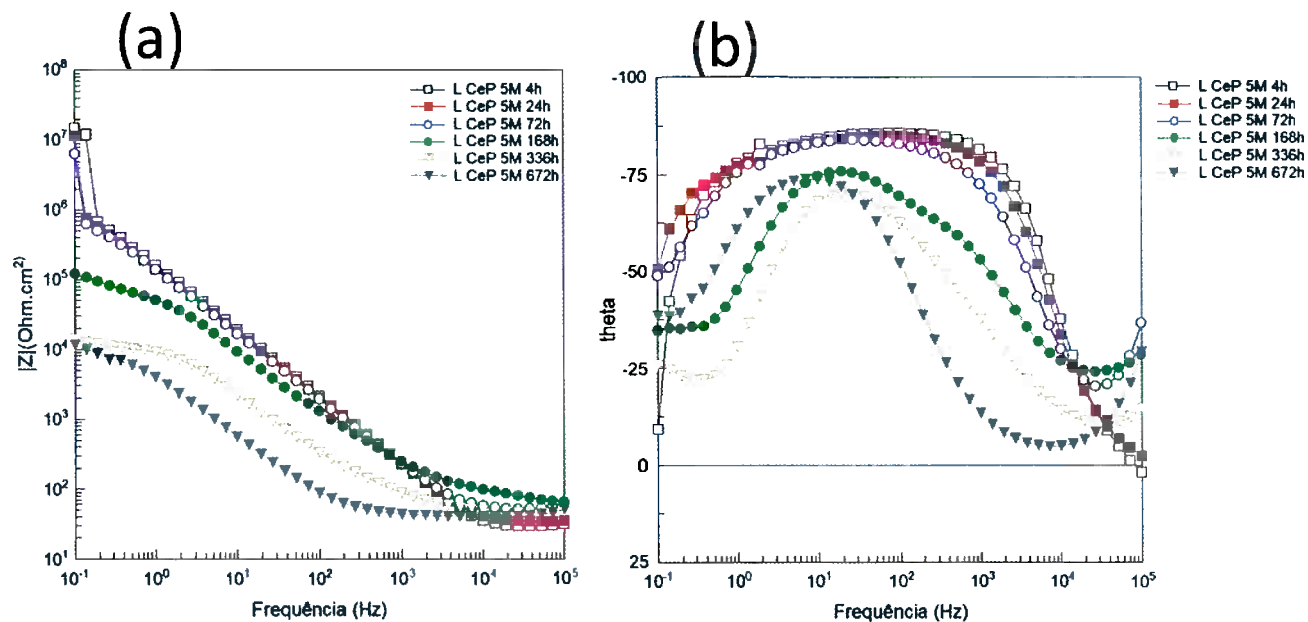


Figura 44. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 com o pós-tratamento L CeP 5M, em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.

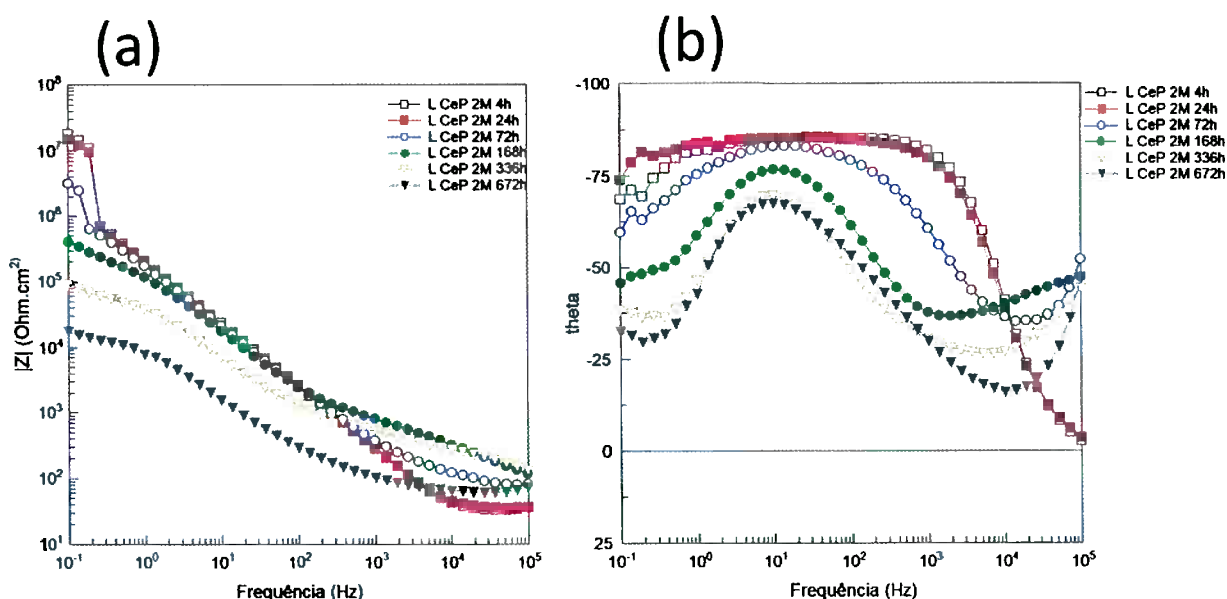


Figura 45. Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024 -T3 com o pós-tratamento L CeP 2M, em solução de NaCl 0,1 M. Tempo total do ensaio 672 horas.

Os diagramas que se seguem apresentam comparações das respostas de impedância das diferentes amostras para tempos de imersão selecionados. Para tempos curtos de imersão (4h – Figura 46(a)) verifica-se que todas as amostras apresentam comportamentos semelhantes. Entretanto, com o aumento do tempo de ensaio, observa-se que a amostra L CeP 2M apresenta queda mais lenta nos valores de módulo de impedância (diferença já observada a partir de 48h – Figura 46(b)), seguida da amostra L CeP 5M, que passa a apresentar módulo de impedância superior à amostra L UNS a partir de 168h (Figura 46(d)). Estas respostas indicam que, independentemente da concentração, os pós-tratamentos nas soluções com Ce e H₂O₂ contribuíram para melhorar a proteção contra a corrosão proporcionada pela camada anodizada, porém com melhor resposta para a amostra L CeP 2M. As quedas nos módulos de impedância estão associadas a modificações importantes nos diagramas de ângulo de fase, cujas interpretações já foram apresentadas no parágrafo precedente.

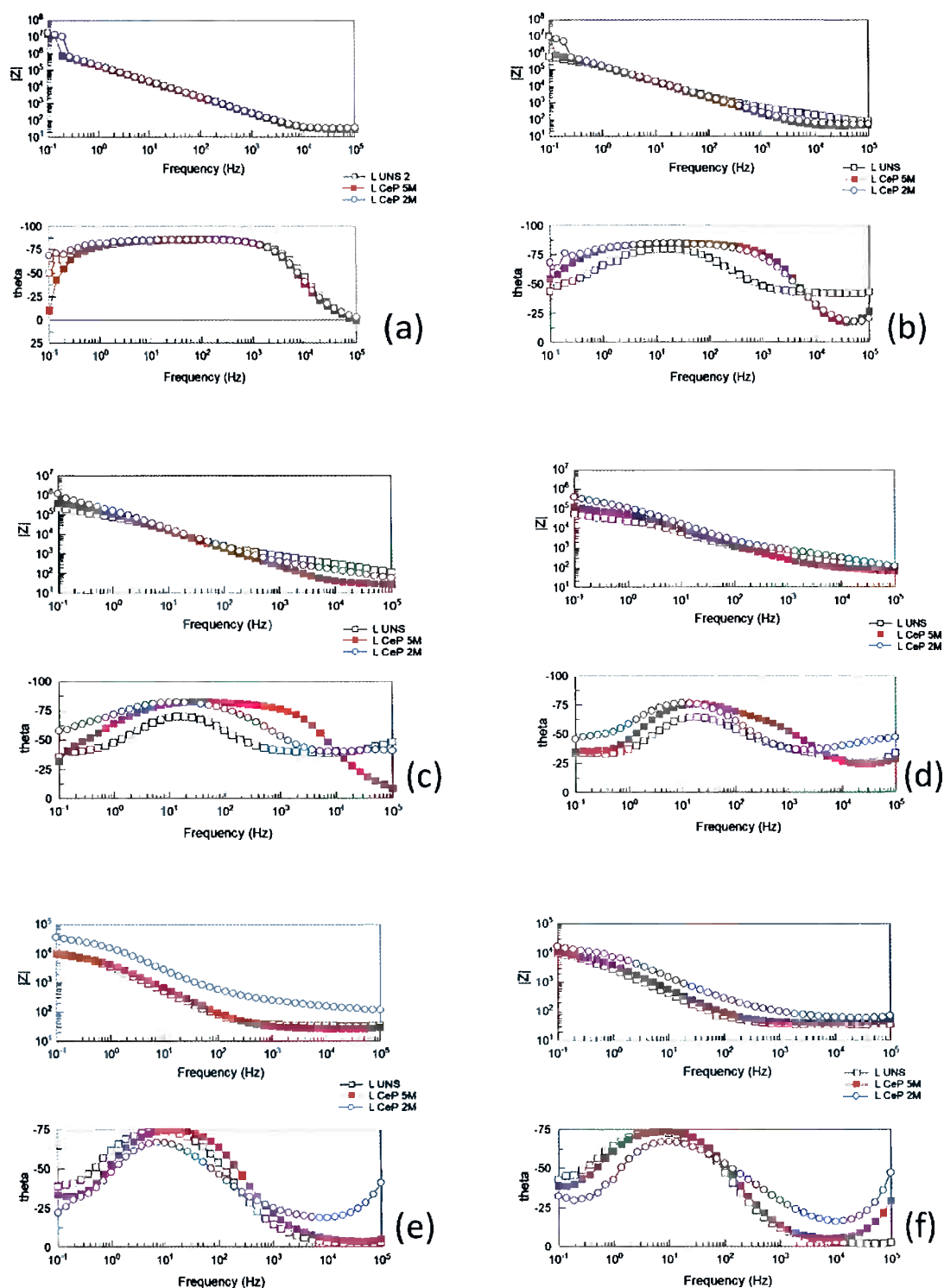


Figura 46. Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem (UNS) e com pós-tratamentos: CeP 5M e CeP 2M após: a) 4h, b) 48h, c) 96h, d) 168h, e) 504h, f) 672h de ensaio em solução de NaCl 0,1 M.

4.7 Análise superficial das amostras da liga 2024-T3 anodizada em TSA como preparadas e após os ensaios de EIS

As figuras 47 a 49 mostram, respectivamente, imagens fotográficas das amostras L UNS, L CeP 5M e L CeP 2M respectivamente, como preparadas (antes) e depois de 672 h de ensaio na solução de NaCl 0,1M. Observa-se que as amostras L UNS (Figura 47) e L CeP 5M (Figura 48) sofreram intensa corrosão generalizada, sendo a da amostra L CeP 5M levemente inferior, pois, a coloração do produto de corrosão formado é levemente menos acinzentada. Já na amostra L CeP 2M (Figura 49) houve a formação de diversos pites, porém algumas regiões da camada anodizada permanecem intactas, confirmando sua maior resistência à corrosão. Observa-se também que na condição como preparada a amostra L CeP 5M apresenta forte coloração amarelada típica da precipitação de camada de conversão de Ce (já discutida anteriormente), enquanto nuances de amarelo podem ser percebidas na amostra L CeP 2M como recebida. Para a liga cladeada a forte tonalidade amarela só foi observável após 20 minutos de pós-tratamento na solução contendo Ce e H_2O_2 (amostra CeP 20M – Figura 31). A precipitação mais rápida da camada de conversão de Ce na superfície da liga 2024-T3 anodizada se deve à maior heterogeneidade da camada de óxido que, como já discutido anteriormente, gera pilhas superficiais de corrosão favorecendo à precipitação do óxido de Ce nas regiões catódicas.

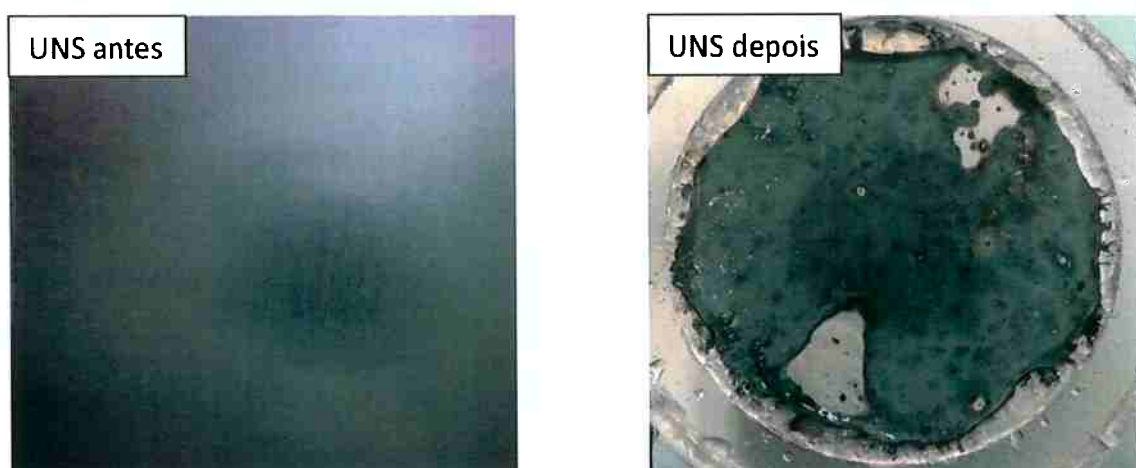


Figura 47. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA sem pós-tratamento (L UNS) como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

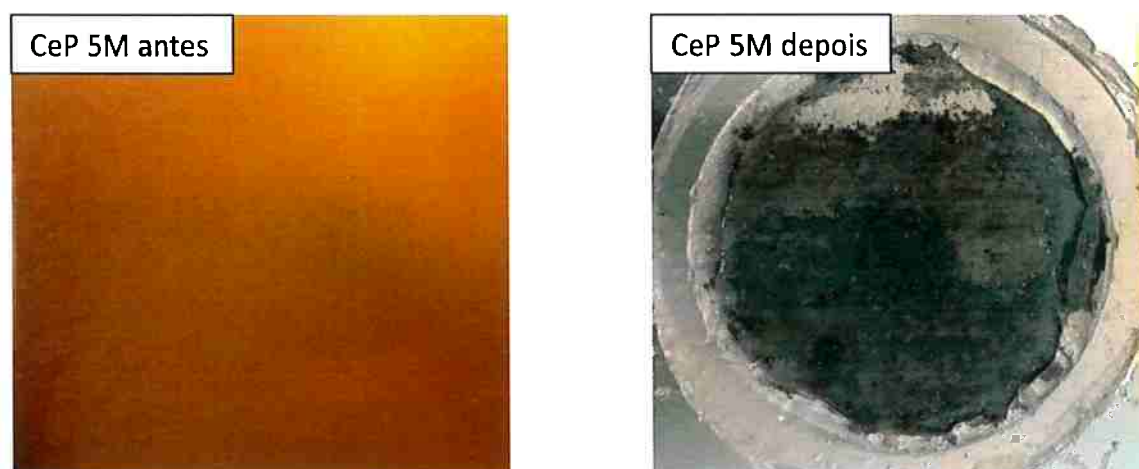


Figura 48. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA com pós-tratamento L CeP 5M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

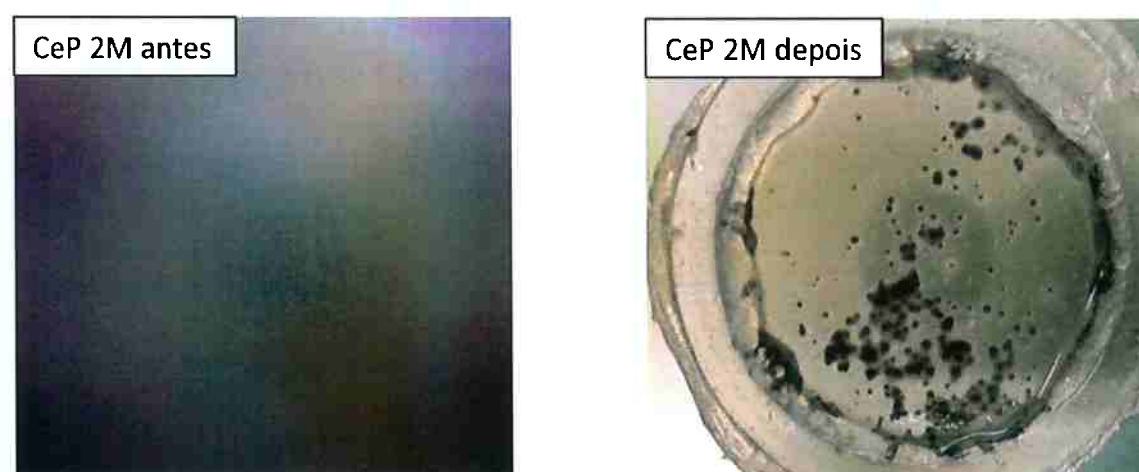


Figura 49. Imagens fotográficas da amostra da liga 2024-T3 anodizada em TSA com pós-tratamento L CeP 2M como preparada (antes) e depois de ensaio por 672h em solução de NaCl 0,1M.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados desse trabalho foram:

- As análises por MEV mostraram que os pós-tratamentos em banhos de Ce e peróxido de hidrogênio aplicados por períodos curtos de tempo (2 e 5 minutos) não afetam a morfologia superficial das camadas de anodização da liga 2024-T3. Já a amostra pós-tratada por período maior de tempo (20 minutos) apresentou a formação de precipitados globulares por toda a superfície. A análise EDS mostrou que esses precipitados são de cério e confirmando que a adição de peróxido de hidrogênio acelera a precipitação do cério, ao detectar uma porcentagem maior em massa de cério quando comparada com a amostra pós-tratada por um mesmo tempo, mas sem a adição do peróxido.
- Como se constatou nos resultados de EIS para a liga clad, os ângulos de fase apresentados nas primeiras horas para todas as amostras são semelhantes àqueles encontrados na literatura para camadas porosas não seladas, característica desejada nesse trabalho. Com o passar do tempo de ensaio ocorrem aumentos de impedância na região de alta frequência indicando a precipitação de produtos de corrosão. A amostra com pós-tratamento de 2 minutos em banho de Ce com peróxido de hidrogênio apresentou maiores ângulos de fase que as demais, e na região de baixa frequência apresentou respostas ligeiramente mais capacitivas, indicando uma maior estabilidade da camada barreira.
- As análises fotográficas da superfície das amostras da liga clad anodizada após o término dos ensaios de EIS mostrou que nenhuma amostra sofreu corrosão intensa na superfície, sendo que as amostras com pós-tratamento de 2 e 5 minutos em banhos de Ce e peróxido de hidrogênio apresentaram a superfície menos corroída.
- A análise por MEV-EDS da superfície após o término dos ensaios de EIS da amostra clad anodizada e pós-tratada em banho de cério e com peróxido de hidrogênio por 2 minutos não detectou a presença de Cu na superfície (que indicaria que algumas regiões da amostra poderiam ter sido perfuradas pelo processo corrosivo), contrariamente ao que foi verificado para as amostras sem pós-tratamento e a tratada em banho somente com cério. Ao final dos ensaios de EIS a camada anodizada sobre esta amostra particular ainda apresentou a morfologia típica

“escalope”, indicando que a corrosão superficial foi desprezível e que este é o pós-tratamento mais eficiente na melhora da resistência à corrosão.

- As análises por MEV-EDS para as amostras da liga anodizada sem clad mostraram que as camadas anodizadas nesse tipo de liga têm aparência porosa e não homogênea, com poros irregulares, assim como observado na literatura. Os dois tipos de pós-tratamentos investigados nesta etapa do trabalho (2 e 5 minutos em banhos de cério com peróxido de hidrogênio) formaram precipitados globulares dispersos pela superfície, sendo estes mais evidentes no pós-tratamento de 5 minutos. Isto foi diferente do observado na liga com clad, resultado já esperado, pois a liga sem clad tem uma camada anodizada de microestrutura heterogênea que favorece a deposição do Ce.

- Os resultados obtidos para a liga sem clad por EIS mostraram um decréscimo progressivo e bastante acentuado nos valores do módulo de impedância com o tempo de ensaio, sendo este bem mais forte do que o verificado para as amostras da liga com clad, mostrando resistência à corrosão bem inferior. A amostra pós-tratada em banho de cério e peróxido de hidrogênio por 2 minutos foi a que mais contribuiu para melhorar a proteção contra a corrosão proporcionada pela camada anodizada por apresentar uma queda mais lenta nos valores do módulo de impedância com o tempo de ensaio.

- Diferentemente das amostras da liga com clad, a análise superficial das amostras da liga sem clad mostram claros sinais de corrosão. Porém, a amostra pós-tratada em banho de cério e peróxido de hidrogênio por 2 minutos apresentou a formação de diversos pites, porém algumas regiões permaneceram intactas, o que confirma a maior resistência à corrosão desta amostra.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASM Handbook. Volume 2. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.**

[2] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Houston: NACE, 2. ed., p.171, (1974).

[3] SANTOS, W. I. A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico.** 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear) – Institutos de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

[4] PALOMINO, L. E. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3.** 2007. 265f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

[5] TOTTEN, G.E., MACKENZIE, D. S. **Handbook of aluminum.** Dekker, (2003).

[6] THE ALUMINUM ASSOCIATION. **International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys.** 2007.

[7] BIRBILIS, N., BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys.** Journal of The Electrochemical Society, 152, pp. B140-B151. 2005.

[8] ZHANG, W., FRANKEL, G. **Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024.** Electrochimica Acta, 1193–1210 (2003).

[9] BOAG, A. et al. **Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles.** Corrosion Science, 53, pp. 17–26, (2011).

[10] HUGHES A.E, et al. **Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion.** Corrosion Science, 53, pp. 27–39 (2011).

[11] COSTERANO, H. G. **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings.** 2017. 237 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2017.

[12] TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. **Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys**. Progress in organic coatings, v. 33, n. 2, p. 91-100, 1998.

[13] THOMPSON, G. E. et al. **Anodizing of aluminium alloys**. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, v. 71, n. 3, p. 228-238, 1999.

[14] MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. **Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy**. Journal of the Electrochemical Society, v. 135, n. 4, p. 828-833, 1988.

[15] LE COZ, F.; ARURAU, L.; DATAS, L. **Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates**. Materials characterization, v. 61, n. 3, p. 283-288, 2010.

[16] DOMINGUES, L. et al. **Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications**. Corrosion Science, v. 45, n. 1, p. 149-160, 2003.

[17] ABRAHAMI, S. T. **Cr (VI)-free pre-treatments for adhesive bonding of aerospace aluminium alloys**. 2016. 183 f. Tese (PhD) – TU Delft.

[18] ARAÚJO, T. A. P. **Controle estatístico do processo de anodização, na empresa STA-Sociedade Transformadora de Alumínios**. 2012. 77f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

[19] CAI, J. et al. **Effect of anodizing on fatigue performance of aeronautic aluminum alloys**. Journal of Aeronautical Materials, v. 27, n. 2, p. 25, 2007.

[20] RATEICK, R. G. et al. **Relationship of microstructure to fatigue strength loss in anodized aluminium–copper alloys**. Materials science and technology, v. 21, n. 10, p. 1227-1235, 2005.

[21] GARCÍA-RUBIO, M. et al. **Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte**. Corrosion Science, v. 52, n. 7, p. 2219-2227, 2010.

[22] PF. PRODUCTS FINISHING. **Overview: aerospace anodize finishes**. Disponível em: <http://www.pfonline.com/articles/overview-aerospace-anodize-finishes>. Acesso em: 22 de junho 2017

[23] GARCÍA-RUBIO, M. et al. **Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films**. Electrochimica Acta, v. 54, n. 21, p. 4789-4800, 2009.

[24] IGLESIAS-RUBIANES, L. et al. **Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys.** *Electrochimica acta*, v. 52, n. 24, p. 7148-7157, 2007.

[25] CURIONI, M. et al. **Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behavior of AA 2024 T3 aluminum alloy.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, n. 4, p. C147-C153, 2009.

[26] ZHAO, X. et al. **An analysis of mechanical properties of anodized aluminum film at high stress.** *Surface Review and Letters*, v. 22, n. 01, p. 1550002, 2015.

[27] LEE, E.; JEONG, Y.; KIM, S. **S-N Fatigue behavior of anodized 7050-T7451 produced in different electrolytes.** *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 43, n. 6, p. 2002-2011, 2012.

[28] ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J. J. **Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy.** *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 28, p. 8704-8708, 2010.

[29] PAEZ, M. A. et al. **Porous Anodic Film Formation on an Al-3.5 wt% Cu Alloy.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, n. 3, p. 1015-1020, 2000.

[30] CURIONI, M. et al. **Macroscopic and local filming behavior of AA2024 T3 aluminum alloy during anodizing in sulfuric acid electrolyte.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 155, n. 8, p. C387-C395, 2008.

[31] HABAZAKI, H. et al. **Oxidation of copper and mobility of copper ions during anodizing of an Al—1.5 wt% Cu alloy.** *Surface and interface analysis*, v. 23, n. 13, p. 892-898, 1995.

[32] COTE, J.; HOWLETT, E. E.; LAMB, H. J. **The Behavior of Intermetallic Compounds in Aluminum during Sulfuric Acid Anodizing Part 2: AlCu, AlMg, AlSi, AlTi, AlFeSi, AlZnMg Alloys.** *Plating*, v. 57, n. 5, p. 484-496, 1970.

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

[34] MA, Y. et al. **Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 158, n. 2, p. C17-C22, 2011.

[35] SAENZ DE MIERA, M. et al. **Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys.** Surface and Interface Analysis, v. 42, n. 4, p. 241-246, 2010.

[36] HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. **The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations.** In: Metals forum. Pergamon Press, 1984. p. 211-217.

[37] HINTON, B. R. W.; WILSON, L. **A method of forming a corrosion resistant coating.** Patent WO, v. 88, p. 06639, 1988.

[38] 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.

[39] BUCHHEIT, R. G. et al. **Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings.** Corrosion, v. 58, n. 1, p. 3-14, 2002.

[40] DABALA, M. et al. **Cerium-based conversion layers on aluminum alloys.** Applied Surface Science, v. 172, n. 3, p. 312-322, 2001.

[41] CARANGELO, A. et al. **Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing.** Journal of The Electrochemical Society, v. 163, n. 10, p. C619-C626, 2016.

[42] 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.** Electrochim. Acta, vol. 124, pp. 69–79, 2014.

[43] COSTENARO, H. **Corrosion Protection of AA2524-T3 Anodized in Tartaric-Sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-Gel Coating.** Key Engineering Materials (Online), v. 710, p. 210-215, (2016).

[44] ALEXOPOULOS, N. D. et al. **Effect of ageing on precipitation kinetics, tensile and work hardening behavior of Al-Cu-Mg (2024) alloy.** Materials Science and Engineering-Lausanne-A, v. 700, n. 1, p. 457-467, 2017.

[45] CRITCHLOW, G. W. et al. **Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys.** International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 26, n. 6, p. 419-453, 2006.

[46] HOAR, T. P.; WOOD, G. C. **The sealing of porous anodic oxide films on aluminium.** Electrochimica Acta, v. 7, p. 333-353, 1962.

[47] GONZÁLEZ, J. A et al. **Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements.** Journal of applied electrochemistry, v. 29, p. 229-238, 1999.

[48] HITZIG, J. et al. **Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films.** Journal of Electrochemical Society, v. 133, p. 887-892, 1986.

[49] BOISIER, G. et al. **EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid.** Journal of The Electrochemical Society, v. 155, p. C521-C529, 2008.

[50] BOISIER, G. et al. **Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids.** Surface and Coatings Technology, v. 203, p. 3420–3426, 2009.