

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA EM MATERIAIS

VITOR INOUE KURUSU

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA CONTRA CORROSÃO DAS LIGAS
AA2024-T3 E AA2198-T851 ANODIZADAS EM ÁCIDO TARTÁRICO-
SULFÚRICO E SELADAS HIDROTERMICAMENTE COM/SEM
ADIÇÃO DE ÍONS Ce(III)**

SÃO PAULO
2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA EM MATERIAIS

VITOR INOUE KURUSU

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA CONTRA CORROSÃO DAS LIGAS
AA2024-T3 E AA2198-T851 ANODIZADAS EM ÁCIDO TARTÁRICO-
SULFÚRICO E SELADAS HIDROTERMICAMENTE COM/SEM
ADIÇÃO DE ÍONS Ce(III)**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Metais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Vera Rosa Capelossi

São Paulo

2014

VITOR INOUE KURUSU

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA CONTRA CORROSÃO DAS LIGAS AA2024-T3 E
AA2198-T851 ANODIZADAS EM ÁCIDO TARTÁRICO-SULFÚRICO E SELADAS
HIDROTERMICAMENTE COM/SEM ADIÇÃO DE ÍONS Ce(III).**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Metais sob orientação da Prof.^a Dra. Vera Rosa Capelossi.

Data da aprovação: 10 / 12 / 2014

Aprovado pela banca examinadora:

Prof.^a Dra. Vera Rosa Capelossi – IPEN (Orientadora)

Prof.^a Dra. Isolda Costa – IPEN

Prof.^o Dr. Marcos Domingos Xavier – FATEC-SP

*À minha mãe, meu pai e minha irmã pelo apoio,
pelo orgulho, pelo incentivo e pela paciência.
Aos meus amigos, por acreditarem e me apoiarem
durante todos esses anos.*

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a. Dra. Vera Rosa Capelossi pela orientação, paciência e comprometimento durante toda a realização do trabalho.

À Prof.^a Dra. Isolda Costa pela bolsa de iniciação científica, pelo laboratório fornecido e pelas oportunidades únicas que me proporcionou durante todo este período.

À minha mãe Marta e meu pai Nobuo pela confiança, apoio, orgulho, ajuda nos momentos de indecisão e por me mostrarem a essência da vida.

À minha irmã Laís por sempre me apoiar, e ao contrário do comum, ser uma irmã mais nova que inspira o irmão mais velho.

Aos professores Xavier e Djanilson pelas aulas ministradas de excelente qualidade e por firmar minha escolha na ênfase de Metais.

Ao CCTM – IPEN, em especial ao laboratório de Corrosão, que proporcionou toda infraestrutura para a realização desse projeto.

À Dra. Maysa Terada e ao Laboratório Nacional Brasileiro de Nanotecnologia LNNano – Campinas, pela realização das imagens de Microscopia eletrônica de varredura utilizadas nesta monografia.

Aos amigos Hectore André, pela amizade criada ao longo da graduação que se estenderá até o final da vida, pelo estudo em conjunto durante todas as avaliações e trabalhos, e pelas conversas e bordões inesquecíveis.

Aos meus amigos de infância Marcelo, Fábio, Guilherme, Felipe e Rodrigo, por estarem sempre apoiando, incentivando, e sempre presentes nos momentos de alegria e tristeza.

Ao amigo Victor, pelas conversas, pelas tardes com pipoca e pela confiança.

Ao meu amigo Willian, que sua presença e seu apoio nesse fim de jornada contribuíram imensamente para nunca desistir.

À Laura, pelos almoços de sábado, pelas conversas, pelos conselhos e por ser a minha válvula de escape de todos os problemas.

Ao amigo Felipe T., pelas longas conversas nos encontros inusitados no metrô.

Às companheiras de Laboratório Aline, Fernanda, Kelly por tornarem os dias mais agradáveis e por ajudarem sempre quando necessário.

À Prof.^a Dra. Lilian Hanamoto pelas conversas à tarde durante a graduação, pela oportunidade de ser monitor de Química e pelo aprendizado.

Aos professores Kurata, Juan, Parra, Renato, Davinson, Denise, Norba, e os demais professores durante a graduação, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos companheiros do curso de Materiais da FATEC-SP, que contribuíram direta ou indiretamente para o meu aprendizado.

*"Keep your hopes up high and
your head down low"*

- Jeremy Mckinnon

RESUMO

Na indústria aeronáutica comumente são utilizadas as ligas de alumínio da série 2xxx, devido sua boa relação resistência x peso. Entretanto, devido à presença de intermetálicos nas suas microestruturas, essas ligas são sujeitas à corrosão localizada. Industrialmente, as ligas de alumínio são utilizadas revestidas com tratamentos de revestimentos. O processo mais utilizado atualmente é a anodização crômica. Entretanto, devido suas características cancerígenas e poluentes, existe um apelo para a substituição do uso do cromato. Estudos recentes promovem o uso de anodização ácida como alternativa para substituição à anodização crômica, com crescente evolução para a aplicação da anodização tartárica-sulfúrica. No entanto, é comum utilizar um tratamento após a anodização para a selagem dos poros, sendo este processo realizado em banhos que contêm íons de cromo hexavalente. Devido às características nocivas do cromo hexavalente, estudos estão sendo desenvolvidos para substituir esse tipo de pós-tratamento, utilizando um tratamento hidrotérmico. Neste contexto, o presente estudo propõe o desenvolvimento de um tratamento hidrotérmico após a anodização das ligas AA2024-T3 e AA2198-T851 em ácido tartárico-sulfúrico (TSA). Este pós-tratamento hidrotérmico consiste na imersão das amostras das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851 anodizadas em uma solução aquosa. Foram estudadas diferentes situações: 1) sem selagem; 2) imersão em solução de água fervente (solução hidrotérmica); 3) solução hidrotérmica contendo íons cério (III). O uso de íons cério (III) se deve à sua natureza atóxica e à propriedade *self-healing* na presença de defeitos. Os íons Ce (III) precipitam óxidos e hidróxidos de cério (III)/cério (IV) que atuam como inibidor de corrosão na região de defeitos. Para avaliar a resistência à corrosão da camada anodizada foram utilizadas técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e para avaliar a morfologia da superfície foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a selagem hidrotérmica com a imersão na solução de Ce (III) obteve um melhor resultado referente à resistência a corrosão do que o tratamento sem adição de íons Ce(III), devido à incorporação de íons Ce na estrutura da pseudoboemita, contribuindo na resistência à corrosão.

Palavras Chave: ligas de alumínio, tratamento hidrotérmico, íons Ce(III), anodização, corrosão.

ABSTRACT

In the aircraft industry, the 2xxx aluminum alloys series are commonly used due their high strength x weight relationship. However, due to the presence of intermetallic in the structure, these alloys are exposed to localized corrosion. Industrially, aluminum is used with coating layer. The most widely process used is chromate anodizing. Nevertheless, due to their carcinogenic and polluting characteristics, there is a call for the replacement of the use of chromate. Recent studies promote the use of acid anodizing as an alternative to replacing the chromium anodizing, with increasing evolution for the application of tartaric-sulfuric anodizing. However, it is common sealing the pores after anodizing process, being this process carried out in baths containing hexavalent chromium ions. Due to the harmful characteristics of hexavalent chromium, studies are being developed to replace this type of post-treatment using a hydrothermal treatment. In this context, this work proposes the development of a hydrothermal treatment after anodizing alloys 2024 and 2198 in tartaric-sulfuric acid (TSA). This post-treatment consists in the aluminum alloys anodized samples immersed in an aqueous solution. Different situations were studied: 1) unsealed anodizing 2) immersion in boiling water (hydrothermal treatment); 3) hydrothermal solution containing ions cerium (III). The use of ions cerium (III) is due to their non-toxic nature and self-healing property in the presence of defects. This occurs due to precipitation of oxide and hydroxide of Ce (III)/Ce (IV) which act with corrosion inhibitor in the defects region. To evaluate the corrosion resistance of the anodized layer were carried out electrochemical techniques, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and to evaluate the surface morphology were performed images of scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the hydrothermal sealing with Ce (III) ions presented higher corrosion resistance than treatment without Ce (III) ions, due to the incorporation of Ce ions in the structure of pseudoboehmite, contributing to resistance corrosion.

Keywords: Aluminum, hydrothermal treatment, Ce(III) ions, anodizing, corrosion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO.....	16
2.1. <i>Objetivo Geral</i>	16
2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 <i>Alumínio</i>	17
3.2 <i>As Ligas de Alumínio</i>	18
3.3 <i>Ligas de Alumínio da série 2xxx</i>	21
3.3.1. <i>Liga AA2024</i>	22
3.3.2 <i>Liga AA2198</i>	23
3.4 <i>Revestimentos de conversão</i>	24
3.5 <i>Cromatização</i>	25
3.6 <i>Crescimento da camada de óxido - Anodização</i>	26
3.7 <i>Uso do cério nos revestimentos de conversão</i>	28
3.8 <i>Técnicas para avaliação da camada anodizada</i>	29
3.8.1 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	29
3.8.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 <i>Materiais Utilizados</i>	31
4.2 <i>Soluções Utilizadas</i>	32
4.3 <i>Procedimento Experimental</i>	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 <i>Caracterização Morfológica</i>	36
5.1.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	36
5.2 <i>Caracterização Eletroquímica</i>	41
5.2.1 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	41
6. CONCLUSÃO	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Pourbaix simplificado do alumínio. Fonte: Peixoto, 2013.....	18
Figura 2: Uso das ligas de alumínio na aeronáutica. Fonte: SILVA, G., 2007.....	22
Figura 3: a) Esquema da estrutura da camada de óxido de alumínio não selada formada pelo processo de anodização. (Fonte: adaptado de GONZÁLEZ, 1999). b) Imagem FE-SEM de topo para liga 2024 anodizada. (Fonte: BOISIER, 2009).	26
Figura 4: Modelo de selagem de Ce na camada anodizada. Fonte: adaptado de YU et al, 2003.....	29
Figura 5: Banho-maria Ethiktechnology 500-3TDE.	33
Figura 6: Fonte Instrutherm DC Power Supply FA-2030.	33
Figura 7: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção das amostras de alumínio anodizadas.	34
Figura 8: Princeton Applied Research 273 (EG&E).....	35
Figura 9: Sistema da célula eletroquímica utilizada.	35
Figura 10: SEM Quanta 650 (LNNano – Campinas).	35
Figura 11: Micrografia de MEV da seção transversal da amostra das ligas a) AA 2024-T3 e b) 2198-T851, anodizadas em banho TSA sem selagem.	36
Figura 12: Micrografias de MEV de topo da amostra da liga de alumínio AA2024-T3 anodizada em banho TSA a) sem selagem b) selada hidrotermicamente.	37
Figura 13: Micrografias de MEV de topo da amostra da liga de alumínioAA2198-T851 anodizada em banho TSA a) sem selagem, b) Selada hidrotermicamente.....	37
Figura 14: Imagem MEV de topo da liga AA2024 anodizada a) sem selagem, b) Selada hidrotermicamente.....	38
Figura 15: Imagens de MEV dos precipitados dispersos na matriz no processo de anodização TSA da liga AA2198-T851. Amostra não selada.....	39
Figura 16: Resultados de análise por Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia da liga AA2024 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce a) Área analisada b) Espectros obtidos.	40
Figura 17: Imagens de MEV evidenciando as trincas formadas no processo de Selagem hidrotérmica com íons Ce para a liga AA2198-T851.....	41
Figura 18: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada sem selagem.....	43

Figura 19: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada selada hidrotermicamente.....	44
Figura 20: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce (III).	46
Figura 21: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada sem selagem.....	47
Figura 22: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente.	48
Figura 23: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce (III).	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das ligas de alumínio	19
Tabela 2: Classificação dos tratamentos para as ligas de alumínio	20
Tabela 3: Características da liga AA2024.....	23
Tabela 4: Composição nominal da liga AA2198	24
Tabela 5: Composição química (% em massa) das ligas de alumínio utilizadas	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	= Alumínio
Ce(III)	= Cério Trivalente
Cr(III)	= Cromo Trivalente
Cr(VI)	= Cromo Hexavalente
Cu	= Cobre
EDX	= Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia
EIE	= Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)
IMs	= Intermetálicos
Li	= Lítio
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
Mg	= Magnésio
Sh	= Selagem hidrotérmica
ShCe	= Selagem em solução hidrotérmica com íons Ce(III)
TSA	= Ácido Tartárico-Sulfúrico (Tartaric-Sulphuric Acid)

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 2xxx têm sua aplicação na indústria aeronáutica por suas boas propriedades mecânicas somadas a sua baixa densidade [GARCIA-HERAS et al, 2004].

Devido à necessidade de ligas leves para a aeronáutica, a liga 2024 foi criada em 1931. É uma liga de Al-Cu-Mg, na qual suas propriedades mecânicas podem ser superiores a aços estruturais de médio carbono. A presença de magnésio nessas ligas promove a intensificação e aceleração do endurecimento durante o envelhecimento natural [J. C. Williams et al, 2003].

Com o objetivo da redução de peso em aeronaves e em estruturas aeroespaciais foi criada a liga 2198. Uma liga de terceira geração da família de ligas Al-Li-Cu que possui menor densidade, além de maior resistência e maior tenacidade. Para cada percentual em peso de Li adicionado ao Al, resulta em uma diminuição correspondente a 3% na densidade final da liga [MORETO et al, 2012].

Para melhores propriedades mecânicas são adicionados elementos nessas ligas da série 2xxx, como por exemplo, o Cobre. Entretanto, a presença desses elementos leva à precipitação de intermetálicos (IMs), que possuem um potencial diferente da matriz [LIAO et al, 1998], causando a formação de pilhas galvânicas. Devido a este fato, as ligas da série 2xxx possuem resistência à corrosão inferior em relação às outras ligas de Al, e estão sujeitas à corrosão localizada [AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990].

Para um metal passivável, como o alumínio, sua propriedade de resistência à corrosão deve-se à formação de uma camada natural protetora de óxido, que isola o metal do meio. Em presença de íons cloreto, essa camada fica susceptível a um ataque, e assim ocasiona a corrosão no alumínio. No entanto essa camada não protege a liga de forma eficiente contra a corrosão, sendo necessário proteger o alumínio contra o meio corrosivo.

Comumente, revestimentos orgânicos são aplicados no alumínio. Esses revestimentos têm a função de proteger o material, além de frequentemente serem aplicados com fins estéticos. Porém, esses revestimentos são permeáveis, não conseguindo inibir a infiltração da umidade, atingindo a superfície do metal e promovendo a corrosão. Assim, a interface entre o metal e o revestimento é

alterada, de forma a perder aderência entre a tinta e o metal. Então, tratamentos que antecedem o processo de revestimento se tornam necessários.

Na indústria aeronáutica, o alumínio passa por pré-tratamentos, a fim de obter uma camada de revestimento capaz de prolongar sua resistência à corrosão, sem diminuir a aderência dos revestimentos orgânicos com o substrato. Dentre esses processos, a anodização com sais de cromo hexavalente é o processo mais utilizado. O uso desse processo é bastante utilizado, devido ao seu baixo custo, fácil aplicação e a eficiência contra a corrosão. Por outro lado, devido as suas características cancerígenas e poluentes, existe um grande apelo para o banimento de seu uso [LEE et al, 1988].

Nesse contexto, muitos pesquisadores estudaram a anodização ácida como alternativa à anodização crômica. Recentemente, vêm sendo desenvolvido banhos alternativos para a anodização sulfúrica com adição de modificantes, sendo o ácido tartárico o de maior destaque devida à sua capacidade de produzir uma camada porosa bem distribuída na matriz [MA et al, 2011; ONO et al, 2005; REN et al, 2012].

Estudos recentes propuseram o uso de elementos de terras-raras como possíveis substitutos do cromo no processo de anodização [HINTON et al, 1990]. Dentre eles, o mais estudado até então é o Cério. Além de sua natureza atóxica, o filme obtido a partir do Ce é resistente a corrosão [HINTON, ARNOTT 1986, 1989; MANSFELD 1989]. A presença dos íons Ce leva à formação de precipitados que promovem uma redução na taxa das reações catódicas.

Tendo em vista este contexto, o presente trabalho propõe o estudo da anodização tartárica-sulfúrica sem e com pós-tratamento hidrotérmico contendo ou não íons cério (III) aplicados às ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851. A camada anodizada formada na superfície das ligas foi avaliada quanto à resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas e, a morfologia da camada anodizada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar quanto à resistência à corrosão, um novo método de selagem hidrotérmica em substituição à selagem crômica após a anodização tartárica-sulfúrica das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851.

2.2. Objetivos Específicos

2.2.1. Avaliar a resistência à corrosão das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851 seladas hidrotermicamente por 25 min.

2.2.2. Avaliar a resistência à corrosão das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851 seladas hidrotermicamente com íons Ce (III) por 25 min.

2.2.3. Avaliar a resistência à corrosão da camada anodizada e selada por técnicas eletroquímicas.

2.2.4. Avaliar a morfologia da camada anodizada e selada por microscopia eletrônica de varredura.

2.2.5. Comparar, quanto à resistência à corrosão, a camada anodizada sem selagem com a camada anodizada selada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alumínio

Sendo o segundo metal mais abundante no planeta, o alumínio caracteriza-se pelas suas vantajosas propriedades [DAVIS, 1993]. Começou a ser largamente utilizado na engenharia no final do século XIX. Sua obtenção principal é a partir do minério da bauxita, que apesar das dificuldades de processamento, como ponto de fusão elevado, possui grande disponibilidade na natureza (Minas Gerais, no Brasil). A partir da bauxita, obtém-se a alumina anidra pura (Al_2O_3) que a partir de uma redução eletrolítica, promove a formação do alumínio metálico [DAVIS, 1993; ASM Specialty Handbook, 1993; INTERNATIONAL ALUMINUM, 2014].

Dentre as características do alumínio, podemos citar sua baixa densidade ($\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$). Relacionada com suas propriedades físicas e mecânicas, o alumínio se torna um material extremamente útil [ASM Specialty Handbook, 1993; INTERNATIONAL ALUMINUM, 2014]. Além de seu baixo custo, boa condutividade elétrica e térmica, natureza atóxica (permite seu uso na indústria alimentícia) e a sua resistência à corrosão.

Devido sua característica passivante, o alumínio ao entrar em contato com o oxigênio da atmosfera, tem a formação de uma fina camada de óxido protetor (alumina Al_2O_3) de alta aderência [HOLLINGSWORTH et al, 1987; MORETTO et al, 2011]. A figura 1 ilustra o Diagrama de Pourbaix simplificado, que determina as regiões onde ocorrem a passividade, a imunidade e a corrosão do alumínio. No intervalo de 4,0 a 8,5 ocorre a região de passividade do alumínio em meios aquosos. Nessa região é que ocorre a formação da camada de óxido protetora. Para pHs abaixo de 4 ou acima de 8,5 a camada de óxido perde suas propriedades protetoras, devido à alta solubilidade da camada em meios ácidos ou básicos, tornando exposta a matriz e acarretando o início da oxidação do alumínio. Na região de passividade é importante salientar a possível ocorrência de corrosão por pite (localizada), causada pela presença de heterogeneidades na superfície da liga.

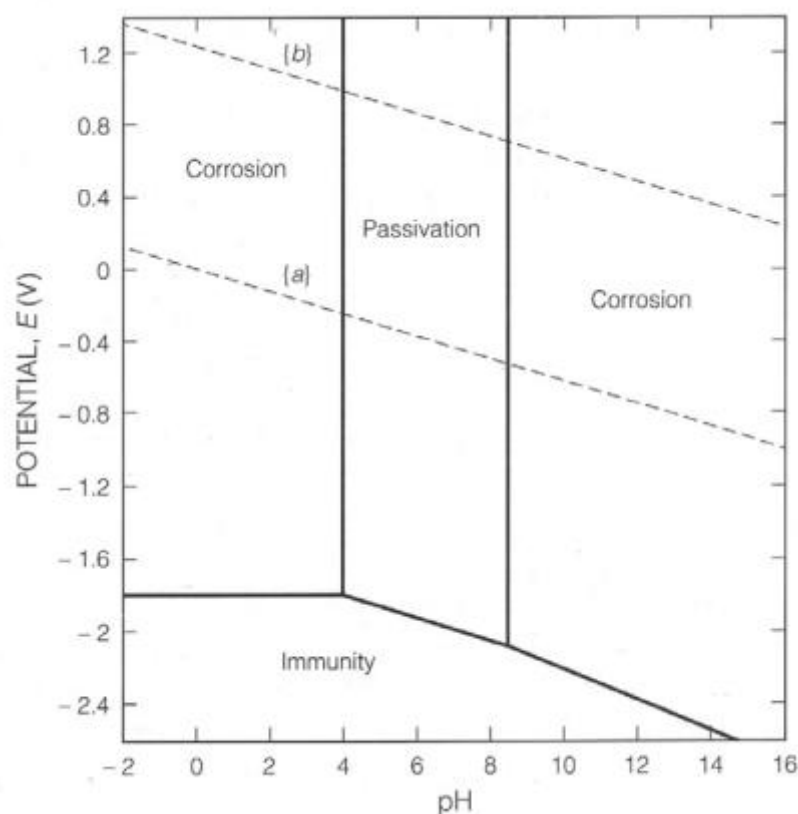


Figura 1: Diagrama de Pourbaix simplificado do alumínio.
 Fonte: Peixoto, 2013.

3.2 As Ligas de Alumínio

Uma das grandes características da Metalurgia é a possibilidade de criar ligas, onde um metal base recebe a adição de outros elementos (chamados elementos de liga), a fim de criar ou melhorar as características do metal base, seja características físicas e/ou químicas.

Assim, para o alumínio, existe uma gama de combinações que visam alguma propriedade em específico. Cada elemento de liga adicionado confere novas características ao alumínio, como aumento das propriedades mecânicas ou a resistência à corrosão, que são diretamente ligadas à sua utilização. As ligas de alumínio podem ser classificadas em trabalháveis (deformáveis a quente e a frio) e ligas de fundição (grande adição de elementos de liga, apresentando baixa capacidade de deformação).

Segundo a ASTM (Handbook, 1990^a), as ligas de alumínio trabalháveis podem ser classificadas como apresentado na Tabela 1. A classificação (Tab. 1) é composta por números que apresentam o seguinte significado: o primeiro dígito

refere-se a que série a liga pertence; o segundo indica modificações da liga original ou limites de impurezas; os dois últimos algarismos identificam a liga de alumínio, ou a pureza.

Tabela 1: Classificação das ligas de alumínio

Classificação	Principal elemento de liga	Propriedades
1XXX	Al 99,0%	Menores propriedades mecânicas, porém alta condutividade elétrica e térmica. Boa resistência à corrosão.
2XXX	Cobre	Aumenta a dureza e resistência mecânica. Baixa resistência à corrosão.
3XXX	Manganês	Aumento no limite de resistência e dureza e boa resistência ao impacto.
4XXX	Silício	Baixo teor de Si (teor abaixo de 2% com ou sem Mn), utilizados para utensílios domésticos e de alto teor (5 a 13%, com diversos elementos de liga) utilizados na fabricação de trocadores de calor.
5XXX	Magnésio	Excelente soldabilidade, alta resistência à corrosão (mesmo em regiões soldadas) e boa conformabilidade a frio. O Mg aumenta a resistência do alumínio sem diminuir sua ductilidade.
6XXX	Magnésio e Silício	Excelentes propriedades mecânicas, como melhores condições para trabalhos à quente e tratamentos de superfícies, boa soldabilidade, boa resistência à corrosão atmosférica e boa conformabilidade.
7XXX	Zinco	Maiores resistências mecânicas, divididas em 2 subdivisões: com ou sem adição de Cu. A adição de Cu confere grande resistência mecânica.

Resistência à corrosão é baixa.		
8XXX	Outros elementos, como Estanho ou Lítio	Estrutura granular refinada, melhorias no limite de resistência, boa isotropia, e boa conformabilidade.

Fonte: adaptado de VASUDEVAN, 1993.

As ligas trabalháveis podem ser subdivididas em duas categorias:

1. Tratáveis termicamente: aumento das propriedades mecânicas através da precipitação de partículas de segunda fase, as quais têm a função de bloquear a movimentação das discordâncias. Esse endurecimento é obtido através do processo de solubilização seguido de envelhecimento (ligas das séries 2XXX, 4XXX, 6XXX e 7XXX);
2. Não tratáveis termicamente: o aumento de suas propriedades mecânicas se deve estritamente à deformação plástica a frio, pelo encruamento do material (ligas das séries 1XXX, 3XXX, 5XXX e 8XXX).

Além da classificação por composição química, a *Aluminum Association* (AA) estabeleceu uma classificação quanto ao tratamento térmico e mecânico. Este sistema é representado por letras, na qual cada uma refere-se a um tratamento diferente, como mostra a Tabela 2:

Tabela 2: Classificação dos tratamentos para as ligas de alumínio

Classificação	Significado	Observações
F	Como fabricado	Sem controle rígido sobre as condições de tratamento térmico ou deformação.
O	Recristalizado	Diminuição da condição de tratamento térmico das ligas trabalhadas mecanicamente ou melhora a ductilidade e estabilidade dimensional para os produtos fundidos.
H	Endurecido por Transformação	Aumento da resistência por deformação a frio.
T	Solubilizado	Produtos que são termicamente tratados, com e sem encruamento, para produzir

3.3 Ligas de Alumínio da série 2xxx

Descobertas acidentalmente em 1906 por Alfred Wilm devido ao mecanismo de endurecimento por precipitação, a série 2xxx foi uma proposta de uma série de ligas de alumínio forte o suficiente para repor o latão para fabricação de cartuchos [POLMEAR, 1989]. Essas ligas possuem o cobre como principal elemento de liga. Este é responsável pelo aumento da resistência mecânica, com relativa perda de ductilidade. Conhecidas como duralumínio, essas ligas podem elevar consideravelmente sua resistência à tração, como exemplo a antiga e conhecida liga 2017 que contém 4% de cobre, 0,5% de magnésio e 0,7% de manganês, conferindo um aumento de 9,1 kg/mm² (alumínio puro) para 18,2 kg/mm² de resistência à tração [RENNÓ et al, 1987].

Devido sua alta razão entre resistência e peso, a série 2xxx é comumente utilizada na fabricação da fuselagem de aeronaves, recobrimento das asas e partes com boa resistência, a temperaturas inferiores a 150°C (Figura 2).

Entretanto, quando comparadas a outras ligas, a série 2xxx possui baixa resistência à corrosão e, em determinadas condições, estão sujeitas à corrosão intergranular [AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990]. Também possuem sua conformabilidade limitada, sendo não apropriadas para processos de alta deformação (como a extrusão, por exemplo) além de terem sua soldabilidade restrita apenas para processos de resistência elétrica [BRESCIANI FILHO et al, 1987].

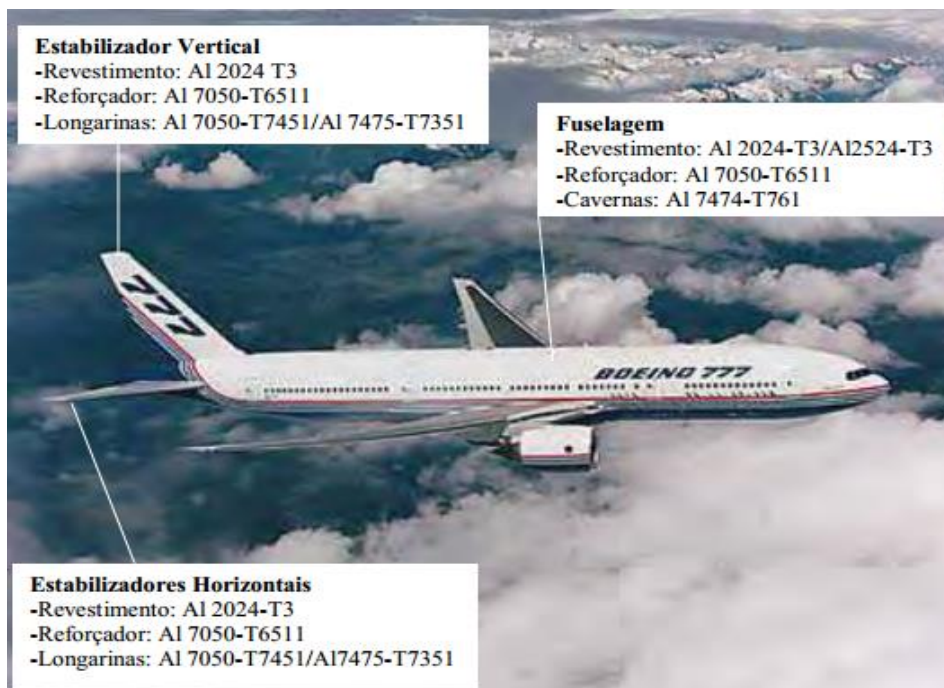


Figura 2: Uso das ligas de alumínio na aeronáutica.
Fonte: SILVA, G., 2007.

3.3.1. Liga AA2024

Devido a necessidade de ligas leves para uso aeronáutico, a liga 2024 foi desenvolvida em 1931. Graças ao tratamento térmico de endurecimento por precipitação, suas propriedades mecânicas podem ser superiores a aços estruturais de médio carbono, alcançando um limite de escoamento entre 462-490 MPa contra, por exemplo, 248 MPa de um aço 1025 [HUDA et al, 2009]. A presença do Cobre acarreta o desenvolvimento do Al_2Cu , que são precipitados endurecedores formados durante o tratamento térmico de envelhecimento.

A presença de magnésio nessas ligas promove a intensificação e aceleração do endurecimento durante o envelhecimento natural, em função da interação das lacunas com dois tipos de átomos de soluto diferentes (Magnésio e Cobre), afetando a movimentação das discordâncias. Apenas uma pequena quantidade de magnésio é necessária para efetivar esse efeito [HATCH, 1990]. Entretanto, a adição de cobre (teor entre 4 a 6%) acarreta em um decréscimo da resistência à corrosão da liga, devido à presença de intermetálicos (IMs), que na matriz metálica, se comportam como pilhas galvânicas. De formato irregular, as partículas de composição química Al-Cu-Fe-Mn possuem um comportamento catódico em relação à matriz. Já as partículas de formato arredondado, de composição Al-Cu-Mg, têm como

característica um comportamento anódico em relação à matriz [LIAO et al, 1998]. Assim, a presença dos IMs é o ponto de partida para diversos tipos de corrosão que atingem as ligas de Al de elevada resistência.

As principais características da liga AA2024 estão relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características da liga AA2024

Liga 2024	
Composição química	93,5% Al, 4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn, pode conter outros elementos de liga na ordem de 0,05% como vanádio, silício, ferro, titânio e zinco.
Massa específica	2,77 g/cm ³ a 20°C
Temperatura de Fusão	502°C
Temperatura de evaporação	649°C
Calor Específico	875 J/Kg.K a 20°C

Fonte: adaptado de HUDA et al, 2009.

3.3.2 Liga AA2198

A liga 2198 é de terceira geração da família das ligas de Al-Li-Cu. O objetivo do desenvolvimento dessas ligas é a redução de peso na indústria aeroespacial, já que possuem densidade menor, cerca de 2,7g/cm³, além de maior resistência mecânica e maior tenacidade [DERVENIS, 1988]. A cada percentual de Li adicionado à liga de alumínio, cerca de 3% é diminuído na densidade final da liga. Juntamente com este efeito, há um aumento de 6% no módulo de elasticidade para cada percentual em peso de Li [GAMBONI, 2011]. A presença de baixos teores de Li acarreta na precipitação de uma fase coerente Al₃Li após o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, na qual é responsável pelo endurecimento por precipitação [CAVALIERE et al, 2009]. Diferente de outras ligas, se estes precipitados estiverem homoganeamente dispostos na matriz, eles permanecerão coerentes, mesmo após um longo tempo de envelhecimento. A Tabela 4 apresenta a composição desta liga.

Tabela 4: Composição nominal da liga AA2198

Elemento	Nominal (Máx) %
Cu	2,9 – 3,5
Li	0,8 – 1,1
Si	0,08
Fe	0,10
Mg	0,25 – 0,8
Ti	0,10
Ag	0,1 – 0,5
Zr	0,04 – 0,18
Zn	0,35
Al	–

Fonte: ASTM 4412.

A adição de Mn e Zn permite o controle de grãos na microestrutura durante operações termomecânicas [MORETO, 2012]. Adições de Cu e Mg promovem o aumento da resistência mecânica devido ao efeito de endurecimento por precipitação coerente e semi-coerente das fases Al_2CuLi , cuja nucleação ocorre em discordâncias, além de promoverem também a minimização de zonas livres de precipitados nas proximidades dos contornos de grão [DERVENIS, 1988]. Comparada com ligas de alta resistência Al-Zn, a série 2198 apresenta rigidez superior (5%-12%), menor densidade, melhores condições de trabalho em temperaturas criogênicas e boa resistência à propagação de trincas [DECREUS et al, 2009].

3.4 Revestimentos de conversão

Certas ligas de alumínio, a fim de aumentar sua resistência mecânica, tem adicionados certos elementos de liga, que em contrapartida, tornam a resistência à corrosão do material mais propícia. Para metais passiváveis, como o Al, sua proteção à corrosão é caracterizada pela formação natural de uma camada de óxido que isola o metal do meio [MATTSSON, 1989; DAVIS, 1993].

As ligas de alumínio são utilizadas, industrialmente, com recobrimento de camada de revestimentos orgânicos para promover uma maior resistência contra a corrosão. Entretanto, nenhuma dessas camadas consegue ser totalmente impermeável e livre de defeitos [JIN, 1988; BIERWAGEN, 2001]. A possibilidade do oxigênio, contaminantes e umidade penetrarem até o substrato é alta, o que diminui a aderência entre o substrato e o revestimento orgânico, tornando as condições favoráveis para o início da corrosão [MENDOZA, 2000]. Em função disso, as ligas de alumínio passam por pré-tratamento de superfície antes do processo da pintura. A finalidade desses processos é retardar a degradação da camada protetora, sem diminuir as condições de adesão do material com qualquer tipo de processo de pigmentação posterior.

3.5 Cromatização

Dentre os pré-tratamentos, a cromatização é o mais utilizado atualmente. Neste processo, a liga de alumínio é colocada em contato com uma solução contendo íons cromato, levando à formação de uma camada de hidróxido de cromo (III), com elevada resistência à corrosão [ZHAO et al, 1998]. Zhao et al [1998] observaram também a presença de cromo (VI) na camada formada, o que favorece o mecanismo de auto-regeneração (*self-healing*). Zhao et al [1998] verificaram que o Cr (VI) sofre reações de oxirredução, de Cr^{6+} para Cr^{3+} . Essa reação ocorre nos sítios de corrosão, e formam óxidos insolúveis que dificultam a penetração de umidade e oxigênio (o cromo inibi reações catódicas, como a redução do oxigênio). Devido ao seu alto grau de proteção à corrosão, somadas a seu baixo custo e facilidade de processo, a cromatização com a utilização do cromo hexavalente é altamente utilizada [Clark et al, 2002]. Em contrapartida, existe um apelo para o banimento do uso de cromatos em qualquer processo, devido sua natureza tóxica e cancerígena [WERNICK et al, 1987]. Compostos de cromo (VI) podem causar dermatites, e em alguns casos, causar alergia na pele. Nas vias respiratórias, podem afetar o septo nasal. No ambiente, o Cr(VI) deve ser tratado para Cr(III), o que acaba gerando custos adicionais [GENTIL, 1996].

3.6. Crescimento da camada de óxido - Anodização

A camada passiva de óxido é a responsável pela resistência à corrosão das ligas de alumínio. Entretanto, essa camada é de baixa espessura, da ordem de nanômetros, o que torna interessante o espessamento da mesma. O processo de anodização é o mais comumente utilizado para tal função. Este consiste na aplicação de um potencial ou corrente anódica ao metal com a utilização de um eletrólito, gerando uma camada de óxido mais espessa e com resistência à corrosão superior à do óxido natural. A camada anodizada possui uma estrutura de poros ordenados (Figuras 3a e 3b), melhorando a adesão de camadas de tinta.

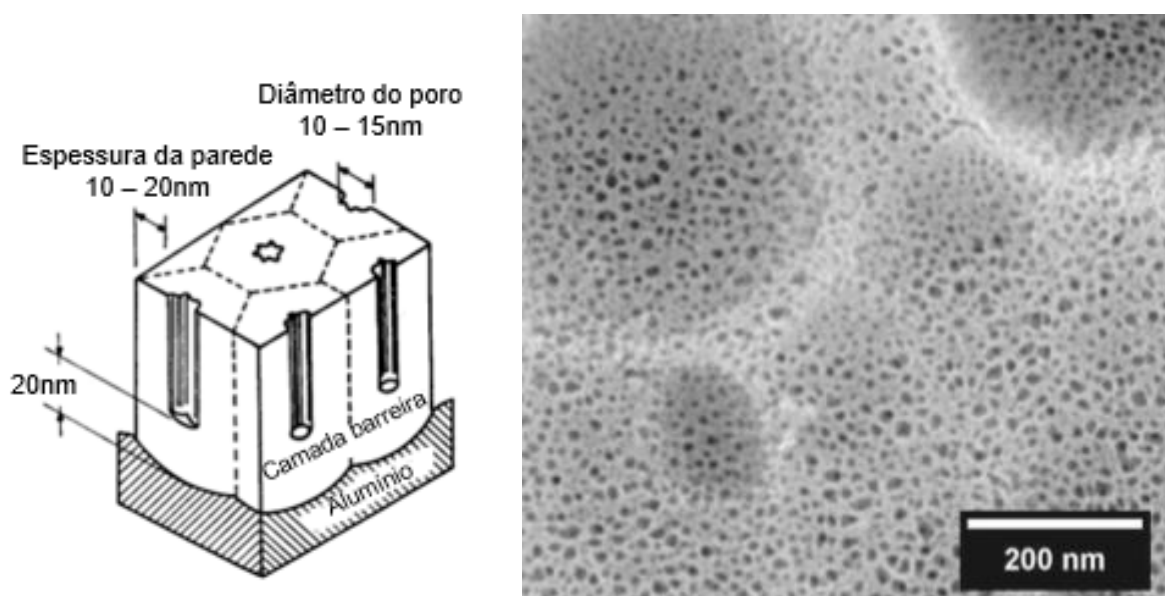


Figura 3: a) Esquema da estrutura da camada de óxido de alumínio não selada formada pelo processo de anodização. (Fonte: adaptado de GONZÁLEZ, 1999). b) Imagem FE-SEM de topo para liga 2024 anodizada. (Fonte: BOISIER, 2009).

Na anodização existe uma série de variáveis que influenciam o processo. Além das características de cada liga (pureza, elementos de liga, etc.), outro fator que influi diretamente nas características da camada de óxido, ou seja, espessura, dureza e porosidade, é a condição de anodização [TSANGARAKI et al, 2006]. Dentre estes, podemos citar a concentração e composição do banho ácido, a temperatura do banho de anodização, a densidade da corrente, a tensão aplicada e o tempo de anodização. Para melhores resultados, esses parâmetros devem ser rigorosamente controlados.

Devido ao apelo mundial para a eliminação do uso de íons cromo hexavalente, devido à sua toxicidade e carcinogenicidade, os estudos propondo revestimentos alternativos para substituição total do uso do cromo hexavalente tem aumentado. Atualmente, a comunidade europeia tem se dedicado em encontrar revestimentos de conversão isentos de cromo hexavalente. Nesse contexto, muitos pesquisadores estudaram a anodização ácida como alternativa à anodização crômica. Diversas anodizações ácidas foram estudadas, como anodização ácida fosfórica [PROENCA M. P. et al, 2008], ácida bórica [DU NAN et al, 2012] e a ácida sulfúrica [GONZÁLEZ J.A. et al 1999; BARTOLOMÉ M.J. et al 2006; SULKA G.D. et al 2007].

Anodização fosfórica promove uma camada oxidante formada de grandes picos e vales, tornando os poros mais profundos em cerca de oito vezes a mais que qualquer outro tipo de anodização [BERGAN, 1999], proporcionando assim uma adesão melhor e mais duradoura para tratamentos posteriores.

Na anodização em meio bórico, as camadas formadas são extremamente delgadas, entretanto possuem uma resistência dielétrica grande, em que a tensão aplicada pode chegar a 500 V [ABAL, 1996].

O ácido sulfúrico é o mais utilizado devido seu baixo custo e características próprias, como sua natureza de agente oxidante, na qual facilita a hidrólise da água e a formação da Alumina. Verificou-se que a melhor estrutura de camada anódica formada provém do uso do ácido sulfúrico como eletrólito [KONIECZNY, 2004]. A anodização em ácido sulfúrico desenvolve uma camada composta por células hexagonais bem definidas, com seu centro poroso perpendicular à matriz [KOMISAROV, 1992; HAKIMIZAD, 2012].

No entanto, recentemente, tem-se estudado a anodização sulfúrica com adição de ácido tartárico [BOISIER, 2008; CURIONI, 2009; MA, 2011; CAPELOSSI, 2014], que é um ácido orgânico fraco. Este não tem a tendência de reagir com o ácido sulfúrico, não modificando significativamente as propriedades elétricas do óxido anódico nem sua morfologia, independentemente da composição química do óxido formado. Curioni et al [2009] relataram que a presença do ácido tartárico nos poros da camada favorece a resistência à corrosão, uma vez que garante estabilidade no pH, evitando a alcalinização local e acidificação associada ao processo da corrosão. Estudos recentes sobre a anodização tartárica-sulfúrica (TSA)

mostram a formação de uma camada porosa bem organizada de aproximadamente 3 μm de espessura conferindo boas propriedades à resistência à corrosão [BOISIER, 2008; CAPELOSSI, 2014].

Após a anodização, realiza-se a selagem dessa camada, com o propósito de melhorar a resistência à corrosão.

A selagem, em geral, consiste na imersão da liga de alumínio anodizada em água em ebulição [GENTIL, 1996; SUAY, 2003]. Alexander et al [2000,2002] verificaram a composição química das camadas de óxido crescida artificialmente por técnicas de espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia de raios-X. Nessa camada, encontraram oxihidróxidos (pseudoboemitas ou boemitas) e hidróxidos de alumínio. Pseudoboemita é uma boemita mal cristalizada, formada quando o alumínio é submetido à imersão em água em ebulição. O processo de crescimento artificial por imersão em água em ebulição apresenta grande ganho de resistência à corrosão, mesmo em processos sem a anodização [SOUZA, 2009].

3.7. Uso do cério nos revestimentos de conversão

Para a eliminação do uso de cromato nos revestimentos, estudos na utilização de elementos de terra-rara foram se desenvolvendo. O mais estudado até então, é o Cério, que além de sua natureza atóxica, ainda pode ser depositado em qualquer tipo de superfície. A presença do Ce leva à formação de precipitados que promovem uma redução na taxa das reações catódicas. Em 1980, Hinton et al propuseram a utilização do Ce como revestimento de conversão para as ligas de alumínio. A presença de íons cério reduziu significativamente a resistência à corrosão de uma liga de alumínio AA7075. A partir de então, surgiu um grande interesse na investigação da formação, propriedades e características dos revestimentos de conversão à base de Ce, em ligas de alumínio. Estudos preliminares propuseram que a resistência à corrosão é atribuída à formação de um óxido hidratado de cério na superfície da liga de alumínio, sendo a deposição um mecanismo catódico [HINTON, ARNOTT 1986, 1989; MANSFELD 1989]. Yu et al [2003] estudaram o comportamento do Ce no processo de selagem e observaram que a camada de óxido porosa, formada devido a presença da pseudoboemita, contém a presença de precipitados Ce_2O_3 e/ou $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e, ao mesmo tempo, ocorre

a formação de uma camada barreira de Ce (Figura 4). Esses dois fatores ocasionaram um aumento na resistência à corrosão, aumento que pode ser comparado aos resultados obtidos pelo uso do cromato nos mesmos parâmetros. Mesmo em ensaios acelerados por câmara de névoa salina, os revestimentos de conversão à base de cério se mostraram eficazes na resistência à corrosão, como HU et al [2007] observaram na liga de alumínio AA6061.

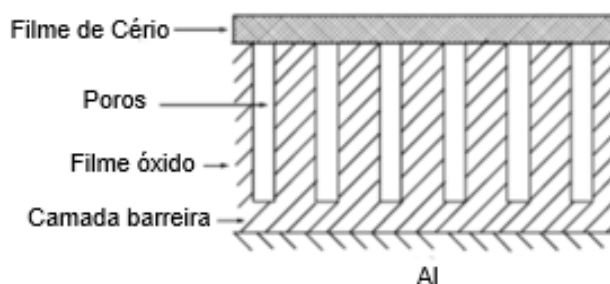


Figura 4: Modelo de selagem de Ce na camada anodizada.
Fonte: adaptado de YU et al, 2003.

Hughes et al [2005] compararam os resultados das camadas de conversão de cério e de cromato recobertas com revestimento orgânico sobre a liga de alumínio 2024, e ambas apresentaram corrosão filiforme semelhantes entre si, avaliadas por microscopia de varredura.

Alguns estudos têm mostrado que camadas de cério possuem capacidade de auto-regeneração (*self-healing*) semelhante às características dos revestimentos de cromato [BUCHHEIT, 2002; DECROLY, 2005]. Segundo Decroly et al [2005], essa capacidade de auto-regeneração está associada à liberação gradativa de íons de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, que migram para as regiões com defeitos.

Em função desses resultados promissores, o cério tornou-se um possível substituto do cromo para tratamentos de resistência à corrosão.

3.8. Técnicas para avaliação da camada anodizada

3.8.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma grandeza medida através de uma gama de frequências, com pequenas amplitudes de perturbações a partir da aplicação de um potencial sobre a qual é imposta uma variação senoidal de potencial, que permitem avaliar comportamento eletroquímico do processo a diferentes velocidades.

Para representar os dados obtidos por EIE, é comum utilizar-se dos diagramas de Nyquist, que tem como abscissa a componente real da impedância (Z_r) e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z_i), e os diagramas de Bode onde o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ) são analisados em função da frequência.

Dessa forma, este método possibilita a perturbação do sistema a partir da aplicação de poucos milivolts, tornando possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio [PROVAZI, 2006].

3.8.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais utilizadas para uma análise detalhada, por fornecer aumentos de até 300.000 vezes. O princípio de um MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro sobre vácuo, de forma a incidir o corpo de prova promovendo a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, além dos raios-X característicos e de catodo de luminescência [PROVAZI, 2006]. Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe de elétrons com a amostra devem retornar à superfície da amostra e atingirem o detector. A imagem formada a partir do sinal captado pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra [DEDAVID et al, 2007].

Para os MEVs, pode-se acoplar um sistema para a espectroscopia de energia dispersiva (EDX). Um detector instalado na câmara de vácuo permite medir a energia associada a cada elétron detectado. Como os elétrons de cada átomo possuem suas energias características, torna-se possível a identificação e quantificação dos elementos presentes no local de incidência do feixe.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Para o estudo, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Desengraxante comercial TURCO 4215 NCLT fornecido pela empresa SOPEÇAERO (São José Dos Campos, Brasil);
- Acetona $[(CH_3)_2CO]$ P.M. 58,08, da empresa Synth;
- Água deionizada – Deionizador Quimis Q-380M;
- Ácido tartárico $[H_2SO_4]$ P.M. 98,08, da empresa NEON;
- Ácido sulfúrico $[HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H]$ P.M. 150,09, da empresa NEON;
- Hidróxido de Sódio lentilhas $[NaOH]$ P.M. 40,0, da empresa Vetec;
- TURCO SMUT-GO NC [Nonchromated deoxidizer/desmutter para ligas de alumínio] fornecido pela empresa SOPEÇAERO;
- Nitrato de Cério III Hexahidratado $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ P.M. 434,22, da empresa NEON;
- Cloreto de Sódio $[NaCl]$ P.M. 58,44, da empresa CAAL;

As ligas de alumínio AA2024-T3 e AA2198-T851 foram fornecidas pela empresa SOPEÇAERO. A Tabela 5 apresenta a composição dessas ligas.

Tabela 5: Composição química (% em massa) das ligas de alumínio utilizadas

Elementos	AA2024-T3	AA2198-T851
Cu	4.06(3.8 – 4.9)	3.68(2,9 – 3,5)
Mg	1.77 (1.2 – 1.8)	0.31(0,25 – 0,8)
Mn	0.63 (0.3 – 0.9)	–
Li	–	1.01(0,8 – 1,1)
Si	0.11 (0.5 max)	0.03(0,08max)
Fe	0.14 (0.5 max)	0.08(0,10max)
Ti	–	0.027(0,10max)
Zr	–	0.12(0,04 – 0,18)
Ag	–	0.29(0,1 – 0,5)
Zn	0.02 (0.25 max)	0.01(0,35max)
Al	base	base

4.2 Soluções Utilizadas

- Solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) – 40g/L
- Solução ácida tartárica-sulfúrica (TSA): 40 g/L H_2SO_4 + 80 g/L $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
- Soluções hidrotérmicas para selagem:
 1. Solução hidrotérmica em ebulição por 25 minutos. Esse tratamento será representado por Sh;
 2. Solução hidrotérmica contendo 50mM de íons cério (III) em ebulição por 25 minutos. Esse tratamento será representado por ShCe.

4.3 Procedimento Experimental

As amostras de alumínio foram cortadas nas dimensões de 5 cm x 7 cm com uso da cut-off Struers Minitom.

Inicialmente as amostras foram submetidas a um processo de limpeza, em acetona no ultrassom por 10 minutos e enxaguadas com água deionizada. Em seguida, as amostras foram desengraxadas em um desengraxante comercial (TURCO 4215 NCLT à 50°C), para a remoção de óleos, graxas e outros contaminantes e, enxaguadas em água deionizada sob agitação intensa. No fim desta etapa realizou-se o teste de molhabilidade, ou comumente chamado, “quebra-d’água” para verificar a existência de alguma descontinuidade na superfície.

Após o desengraxe, as amostras foram submetidas a um ataque alcalino em solução de hidróxido de sódio a 40°C e enxaguadas em água deionizada sob agitação intensa. Em seguida, foram imersas em uma solução ácida (TURCO SMUTT-GO) para neutralização e enxaguadas em água deionizada sob agitação.

As amostras foram anodizadas em um banho ácido tartárico-sulfúrico (TSA) à 37°C por 20 minutos, fazendo-se o uso do banho-maria Ethiktechnology 500-3TDE (Figura 5). O processo de anodização ocorreu a uma voltagem constante de 14 V e densidade de corrente fixa de 0,3A/dm², utilizando a fonte Instrutherm DC Power Supply FA-2030 (Figura 6). Como catodo, utilizou-se um eletrodo de Chumbo de mesmas dimensões das ligas de alumínio.



Figura 5: Banho-maria Ethiktechnology 500-3TDE.



Figura 6: Fonte Instrutherm DC Power Supply FA-2030.

Após a anodização, as amostras foram enxaguadas em água deionizada, obtendo assim, as amostras anodizadas sem selagem. Após o enxague, algumas amostras anodizadas foram submetidas ao pós-tratamento hidrotérmico. Estas foram imersas por 25 minutos nas soluções de água fervente (Sh) ou na solução contendo íons Ce (ShCe) e secas no soprador de ar. As amostras anodizadas foram embaladas à vácuo e armazenadas em dessecador para a realização dos ensaios de resistência à corrosão.

A Figura 7 apresenta um esquema resumido do processo de anodização.

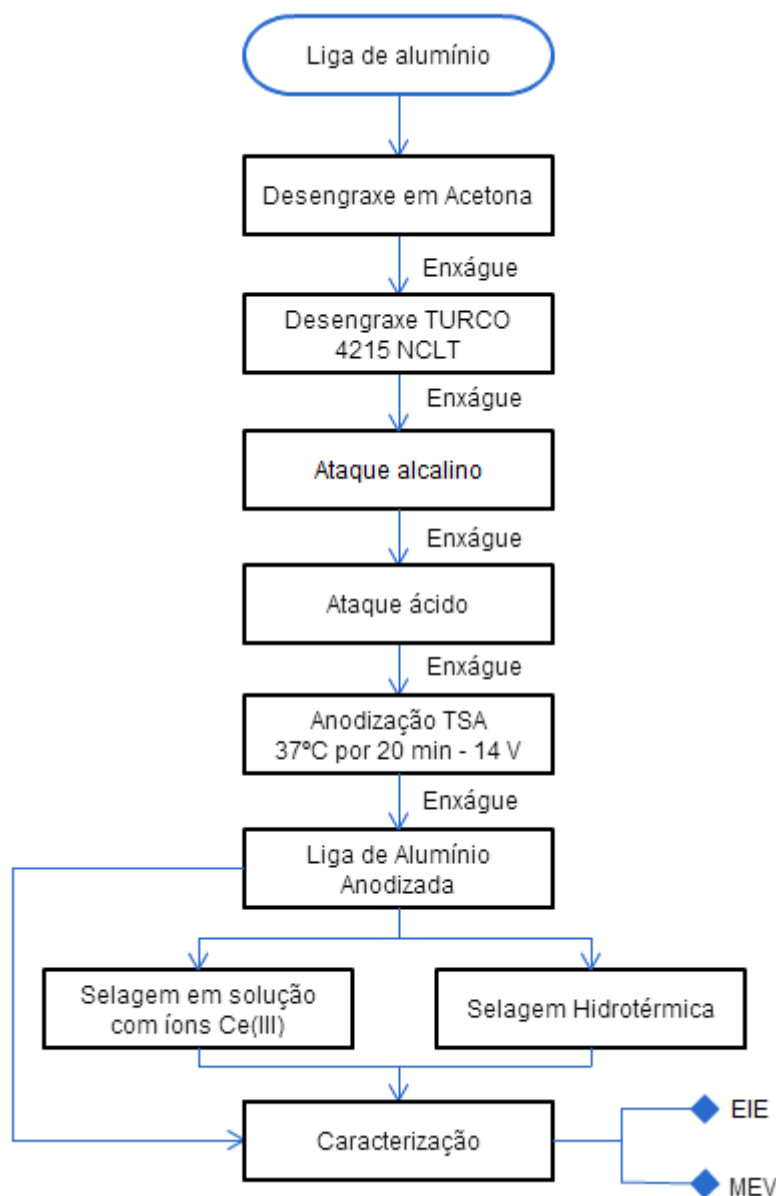


Figura 7: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção das amostras de alumínio anodizadas.

A resistência à corrosão foi avaliada pela técnica eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução aquosa de cloreto de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, após a estabilização do potencial de circuito aberto. Os ensaios de EIE, em diferentes tempos de imersão na solução aquosa de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, foram realizados para avaliar a camada anodizada ao longo de 6, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão. O potenciostato/galvanostato utilizado para a análise foi o Princeton Applied Research 273 (EG&G) (Figura 8) operando com o software Power Suite. A frequência inicial foi de 100 kHz, finalizando com 10 mHz. A célula utilizada foi a de

três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl sat, um contra eletrodo espiral de fio de titânio de 1,6 mm de diâmetro e 10 cm de altura revestido com ródio e a amostra como eletrodo de trabalho com 3,27 cm² de área exposta. A Figura 9 ilustra a célula química utilizada neste estudo.

A morfologia das camadas anodizadas foi analisada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), no Laboratório Nacional Brasileiro de Nanotecnologia (LNNano) (Figura 10).



Figura 8: Princeton Applied Research 273 (EG&E).



Figura 9: Sistema da célula eletroquímica utilizada.



Figura 10: SEM Quanta 650 (LNNano – Campinas).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada para analisar a camada porosa anodizada formada na superfície das ligas AA2024-T3 e AA2198-T851, sem e com selagem.

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 11 mostra a micrografia de MEV da seção transversal das ligas AA2024-T3 e AA 2198-T851 anodizadas sem selagem.

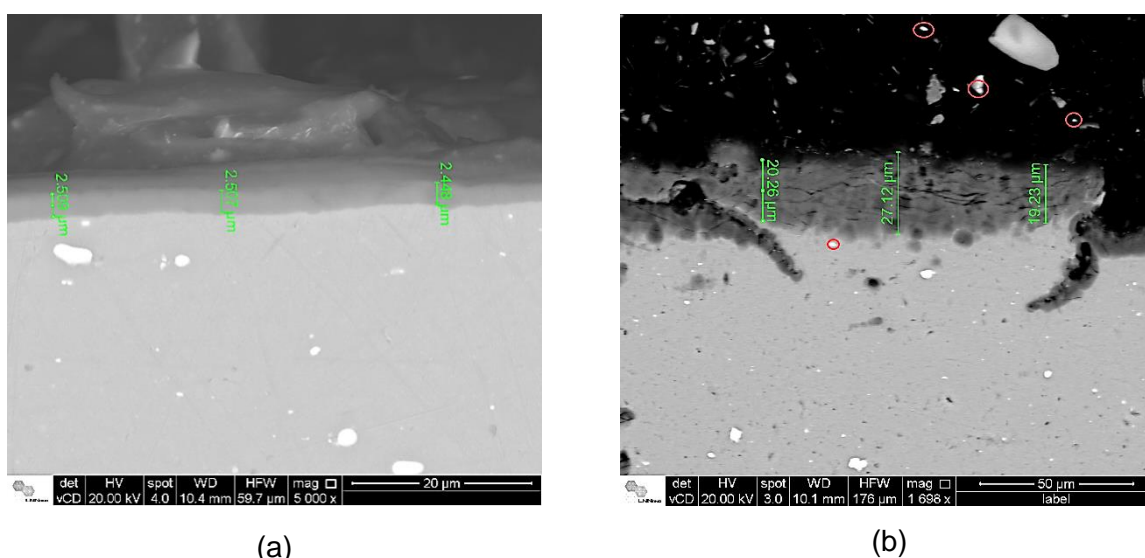


Figura 11: Micrografia de MEV da seção transversal da amostra das ligas a) AA 2024-T3 e b) 2198-T851, anodizadas em banho TSA sem selagem.

A camada anodizada da liga 2024-T3 possui uma espessura média de $(2,49 \pm 0,05) \mu\text{m}$, o que corresponde a valores indicados na literatura [BOISIER, 2008; GARCÍA-RUBIO, 2009, CAPELOSSI, 2014] para processos similares, enquanto que para a liga 2198 a espessura média é $(22,20 \pm 6,07) \mu\text{m}$. Comparando a formação da camada anodizada para as duas ligas, observa-se que para a liga AA2024-T3 a camada é homogênea, uniforme e bem formada, enquanto que para a liga AA2198-T851 a camada é espessa, defeituosa e não-homogênea.

As figuras 12 e 13 apresentam as micrografias MEV de topo para as amostras anodizadas não seladas e seladas hidrotermicamente para as ligas AA2024-T3 e AA2198-T851, respectivamente. A superfície das ligas anodizadas apresenta uma

aparência porosa – que são crateras, não homogênea, com tamanho de crateras irregulares. Segundo Rubianes, ligas de alumínio da série 2xxx no eletrólito de ácido sulfúrico são afetadas pela adição de ácido tartárico durante a anodização, levando à redução da densidade de corrente, explicando assim a distribuição e os tamanhos irregulares das crateras da camada anodizada para ambas as ligas.

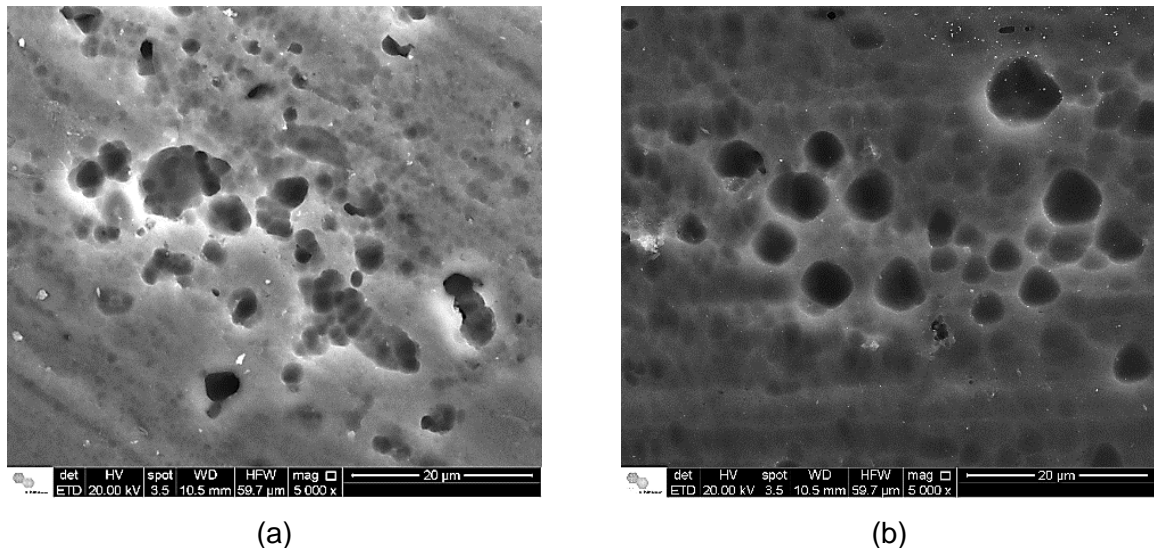


Figura 12: Micrografias de MEV de topo da amostra da liga de alumínio AA2024-T3 anodizada em banho TSA a) sem selagem b) selada hidrotermicamente.

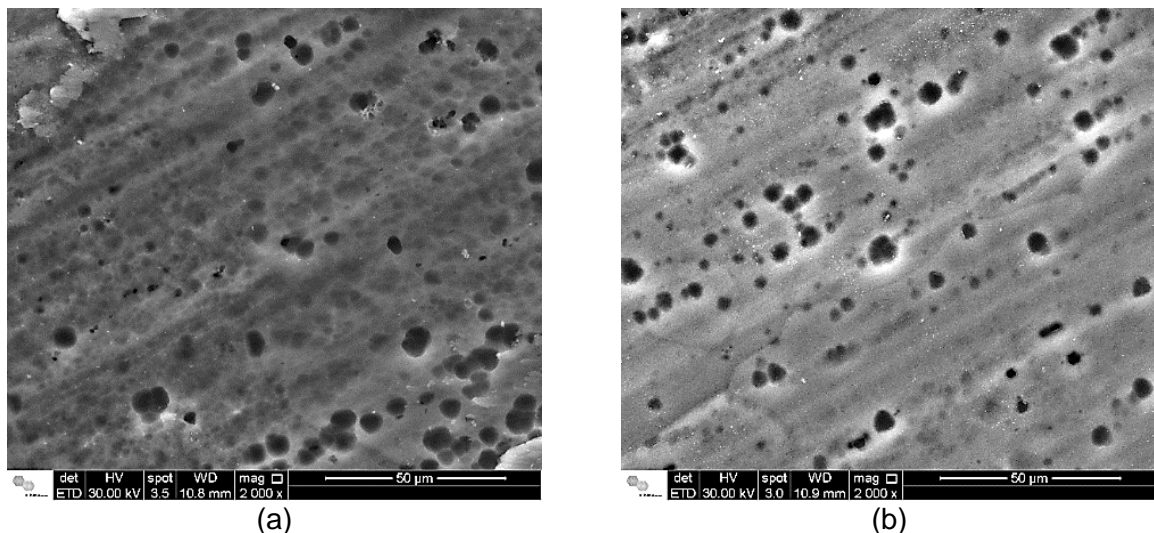


Figura 13: Micrografias de MEV de topo da amostra da liga de alumínio AA2198-T851 anodizada em banho TSA a) sem selagem, b) Selada hidrotermicamente.

A diferença na morfologia da superfície não parece apresentar mudanças no que diz respeito à selagem hidrotérmica (Figs. 12 e 13).

Entretanto, em aumentos maiores (Fig.14), notamos diferenças na morfologia dos poros para a liga AA2024-T3. O processo de selagem leva a uma estrutura semelhante a pétalas de óxido, devido ao crescimento de alumina sobre os poros. A presença de água residual leva à dissolução inicial das paredes dos poros, levando ao preenchimento com boemita ou precipitação da pseudoboemita [GONZÁLEZ, 1999; JUNGHOON LEE, 2009; CAPELOSSI, 2014]. Pode-se observar claramente na Figura 16b a formação de “pétalas” após o tratamento hidrotérmico. O crescimento desses cristais em forma de “pétalas” restringe de forma eficiente a possível transferência de moléculas de água para o interior dos poros. Apesar de 25 minutos de processo, a selagem não é totalmente estabelecida como observado por CAPELOSSI [2014], o que pode garantir uma boa adesão para pós-tratamentos como a pintura.

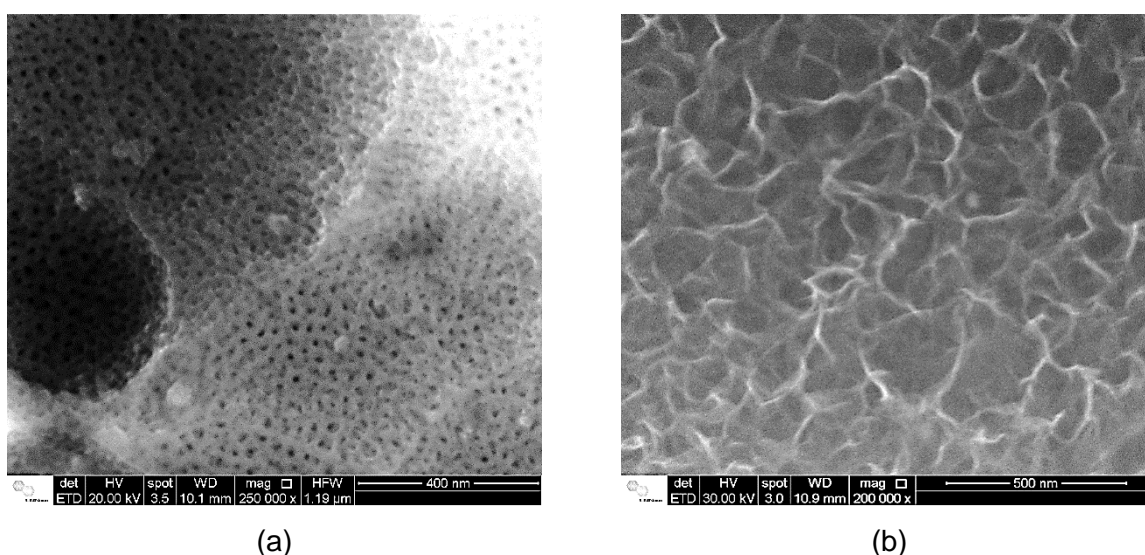


Figura 14: Imagem MEV de topo da liga AA2024 anodizada a) sem selagem, b) Selada hidrotermicamente.

No processo de anodização para a liga AA2198-T851 sem a selagem é possível notar precipitados brancos dispersos na matriz (Figura 15). Esses precipitados estão bem distribuídos sobre a matriz, de forma que na imagem de seção transversal da liga (Fig. 11b) é possível notar alguns precipitados que foram soltos sobre a baquelite. Com diâmetros de cerca de 50 nm, formatos arredondados e uma distribuição não-uniforme levam a indícios de precipitados Al_3Zr propostos por

Satya Prasad [1999]. Possivelmente estes precipitados são arrancados e redepositados durante o processo de anodização.

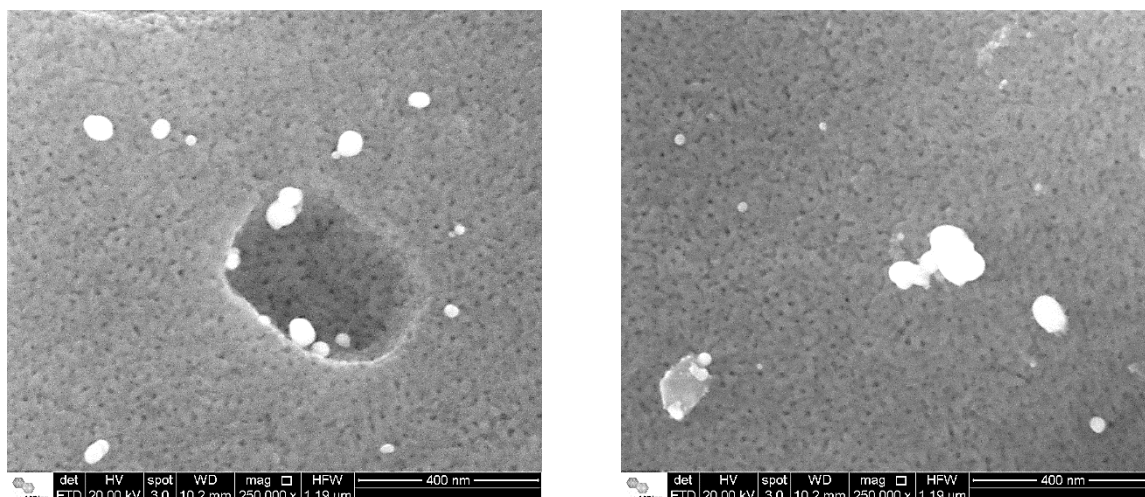
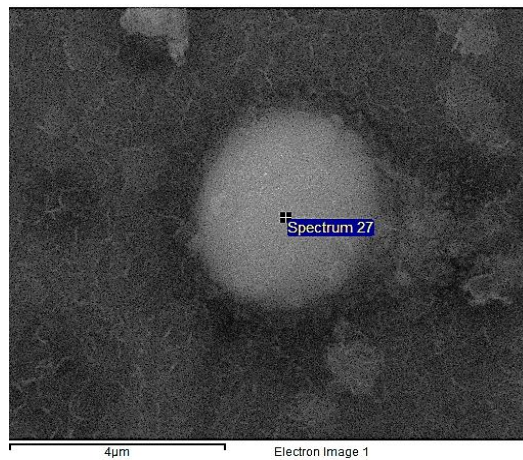


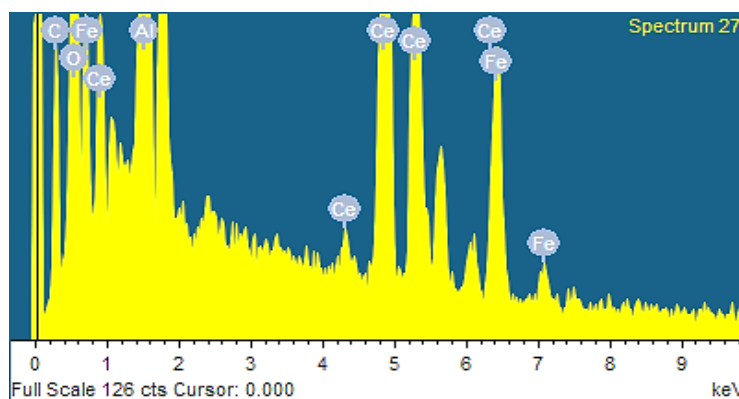
Figura 15:Imagens de MEV dos precipitados dispersos na matriz no processo de anodização TSA da liga AA2198-T851. Amostra não selada.

No tratamento hidrotérmico a partir de uma solução aquosa contendo íons Ce (III), a morfologia da camada anodizada para a liga AA2024-T3 (Fig. 16a) é semelhante à obtida pelo processo de selagem em água fervente. Entretanto, a presença de íons Ce é distribuída pela camada anodizada, como pode ser observada pela imagem de EDX (Fig. 16b), depositando-se preferencialmente nas regiões ricas em cobre, onde ocorre a redução do O_2 , aumentando o pH [ALDYKIEWICZS, 1995]. Seon [1989] sugere que um possível mecanismo de auto-regeneração das camadas de conversão de cério ocorre devido à alcalinização da região catódica, favorecendo a precipitação de $Ce(OH)_3$, controlando assim, a reação catódica.

Segundo Yu [2003], a presença do Ce ocorre na camada de óxido porosa na presença de precipitados de Ce_2O_3 e/ou $Ce(OH)_3$ e, ao mesmo, tempo há a formação de uma camada barreira de Ce, onde estão presentes íons Ce^{3+}/Ce^{4+} . Na parte mais superficial da camada, a presença de Ce^{4+} é majoritária. Xingwen Yu [2004] explica que durante a exposição das amostras na atmosfera, alguns íons Ce^{3+} na superfície do revestimento são oxidados para Ce^{4+} .



(a)



Elementos	% em massa	%Atomica
C K	7.13	13.16
O K	44.05	61.07
Al K	25.92	21.31
Fe K	3.50	1.39
Ce L	19.41	3.07
Total	100	

(b)

Figura 16: Resultados de análise por Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia da liga AA2024 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce a) Área analisada b) Espectros obtidos.

Na liga AA2198-T851, a selagem hidrotérmica com íons Ce resultou em um aspecto de “lama-seca”, após secagem, em que a camada formada apresenta-se trincada (Figura 17). Relacionando com a alta espessura obtida nas amostras da liga AA2198-T851, esse fenômeno pode ter ocorrido durante o processo de ataque alcalino (*etching*) e/ou ataque ácido (*desmutting*), etapas que tornam ativos alguns precipitados e os removem da microestrutura. Durante o processo de anodização, observou-se que a corrente não ficou estabilizada. A estabilidade da voltagem e da corrente são fatores determinantes na formação da camada anodizada. Isso propõe

que o processo de *desmutting* não foi suficiente para uma eficiente remoção dos elementos de liga que podem tornar a superfície ativa e afetar assim a estabilidade do processo durante a anodização.

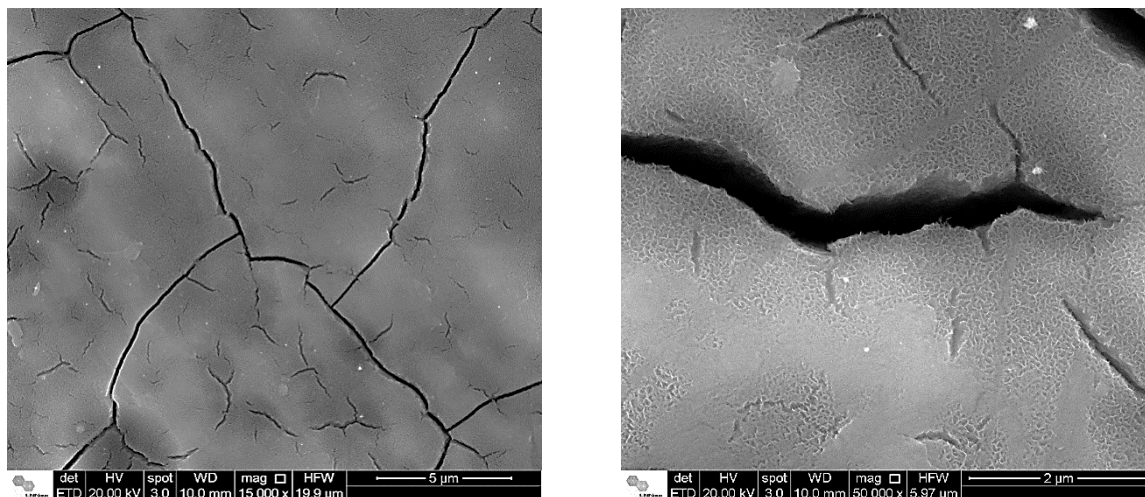


Figura 17: Imagens de MEV evidenciando as trincas formadas no processo de Selagem hidrotérmica com íons Ce para a liga AA2198-T851.

Análises obtidas por MEV indicam que a camada anodizada formada na superfície da liga AA2024-T3 é melhor formada do que na liga AA2198-T851. Na liga 2024-T3 as camadas apresentam-se mais homogêneas, com menos defeitos, evidenciados principalmente na seção transversal. Diferente do que se observa para a liga AA2198-T851, que o crescimento da camada é excessivo, levando à má formação, não-homogeneidade e grande quantidade de defeitos (trincas, cavidades) por toda a matriz. Em função dessas observações, pode-se afirmar que a formação da camada de óxido anodizada é mais eficiente para a liga AA2024-T3, que pode indicar uma maior resistência à corrosão.

5.2. Caracterização Eletroquímica

Para avaliar a resistência à corrosão foram realizados ensaios eletroquímicos nas ligas AA2024-T3 e AA2198-T851 anodizadas sem e com selagem.

5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para os resultados eletroquímicos, foram obtidos diagramas de impedância de cada uma das ligas de alumínio estudadas, após 6, 24, 48, 72, e 96 horas de imersão em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl.

Na Figura 18 são apresentados os diagramas de impedância para as amostras anodizadas e sem selagem. Representado como “branco”, têm-se os resultados de impedância para a liga sem nenhum tratamento em 6 horas. Nota-se facilmente que a anodização acarreta aumento no valor da impedância. No diagrama de Nyquist (Fig. 18a) e de Bode (Fig.18c), podemos observar uma diminuição no valor da impedância real (Fig. 18a) e do valor do módulo da impedância (Fig.18b), após 6 horas de imersão em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Após esse tempo, até 96 horas de imersão, observa-se que os valores de impedância diminuem e são praticamente similares (Figs. 18a e c) ao longo do tempo. Isso ocorre devido ao preenchimento de eletrólito na camada porosa sem selagem, que leva à dissolução da alumina das paredes dos poros, que precipitam como alumina hidratada e alargam os poros levando a um processo de “auto selagem” [CAPELOSSI, 2014]. No diagrama de Bode, ângulo de fase (Fig. 18b), é observada a presença de duas constantes de tempo, sendo uma em altas frequências que está relacionada à camada porosa sem selagem e outra em baixas frequências relacionada à liga de Al. No entanto, para tempos superiores a 6 horas de imersão, observa-se à formação de uma terceira constante, em baixas frequências, relacionada à formação de precipitados de corrosão devido à degradação da camada barreira, o que também pode ser observado para a liga sem tratamento (“branco”). Vale ressaltar, que mesmo após 96 h de imersão em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, observa-se o efeito da camada anodizada quanto à resistência à corrosão, se comparada com a amostra sem tratamento (“branco”).

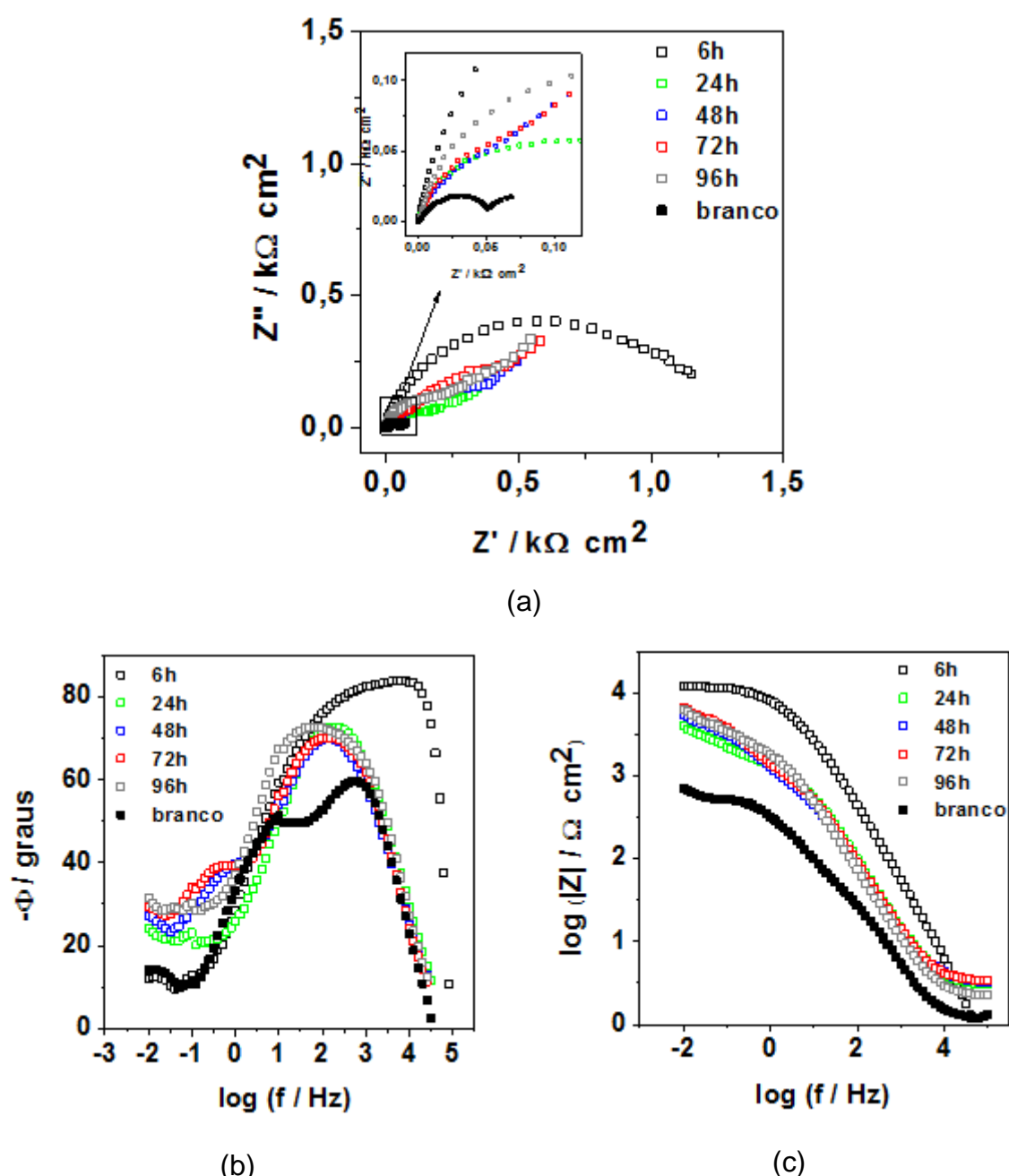


Figura 18: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada sem selagem.

Na Figura 19 são apresentados os diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 selada hidrotermicamente. É claramente observado que o processo de selagem resultou em valores de impedância superiores quanto à anodização sem a selagem. Para a selagem com água fervente, há a formação de diferentes formas de alumina hidratada segundo o mecanismo $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO}(\text{OH})$ (boemita) [Yu Zuo, 2013]. A formação dessa alumina hidratada ocupa um grande volume, que no

decorrer do tempo, preenche os poros da camada anodizada. Dessa forma, a resistência contra corrosão é melhorada, devido ao bloqueio da penetração do eletrólito na matriz pura. Isso ocorre devido ao processo de “auto selagem” pela precipitação da alumina hidratada que preenche de forma mais eficaz os poros, com o preenchimento parcial de água [LEE, 2013]. Entretanto, observa-se que para o tempo de imersão de 96 horas a impedância apresenta um valor menor, indicando uma diminuição da resistência à corrosão da liga.

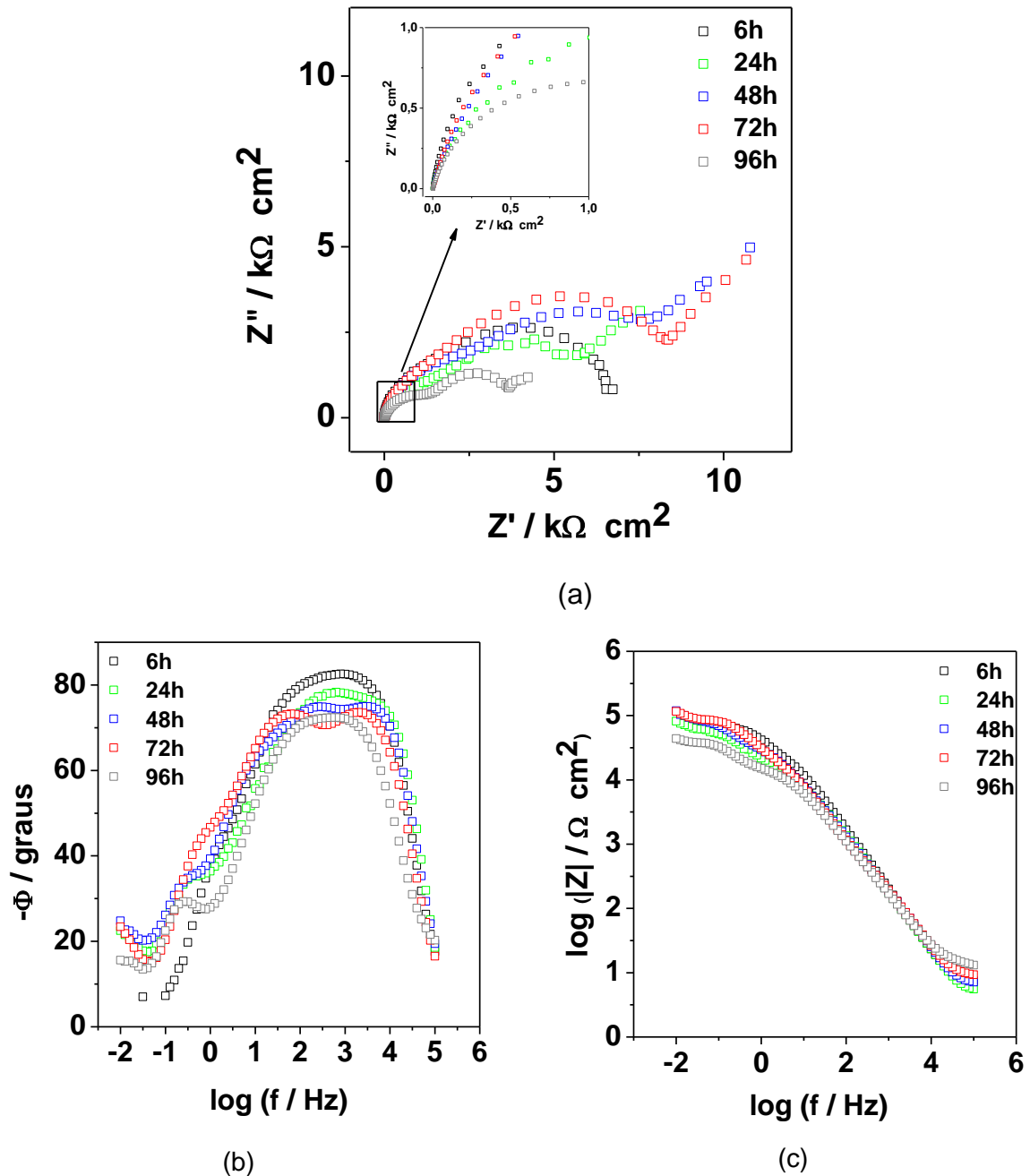
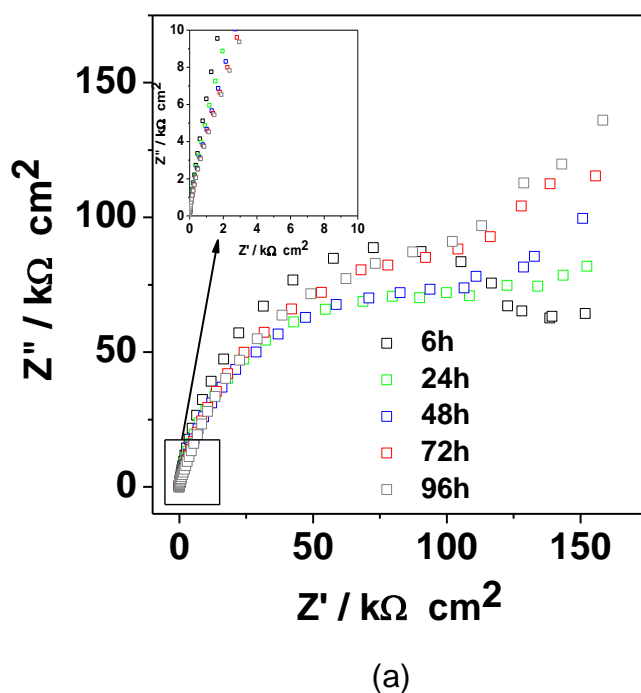


Figura 19: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada selada hidrotermicamente.

Os diagramas de Nyquist e Bode para a liga AA2024-T3 anodizada e selada hidrotermicamente com íons Ce (III) são mostrados na Figura 20. Podemos verificar facilmente um grande aumento dos valores de impedância e ângulo de fase se comparadas com as amostras sem selagem e seladas hidrotermicamente. Observa-se também no diagrama de Bode (Fig. 20c) que os valores do módulo de impedância praticamente não se alteram ao longo do tempo de imersão. No diagrama de Bode, ângulo de Fase (Fig. 20b) observa-se a formação de uma constante de tempo de média para baixa frequência, devido à precipitação de íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na camada barreira os quais migram para as regiões com defeitos [Decroly, 2005; Palomino, 2007]. Os valores de ângulo de fase (Fig. 20b) se encontram numa larga faixa de frequência indicando o eficiente efeito da dupla camada elétrica. Nota-se um comportamento estável (Figs. 20b e c), com tendência à difusão.



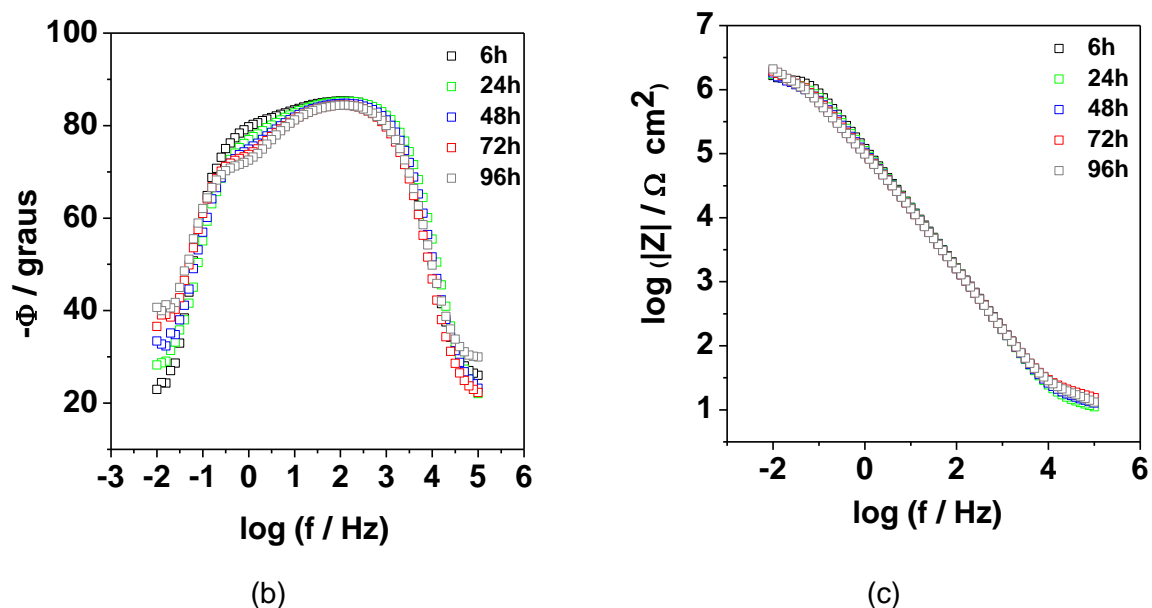
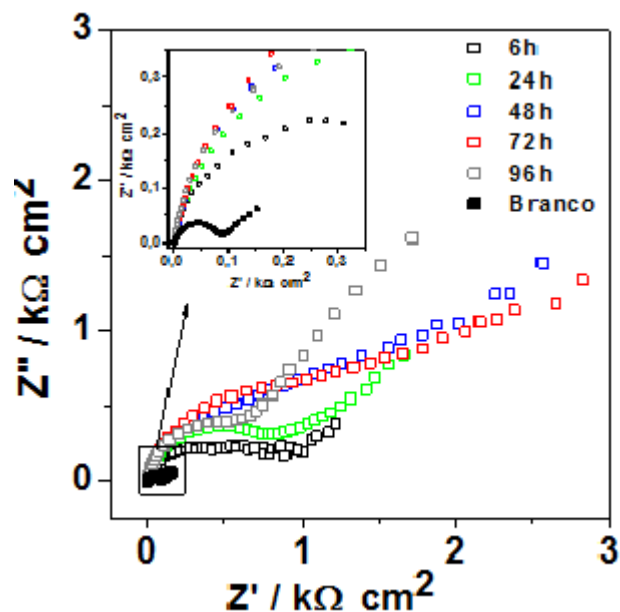
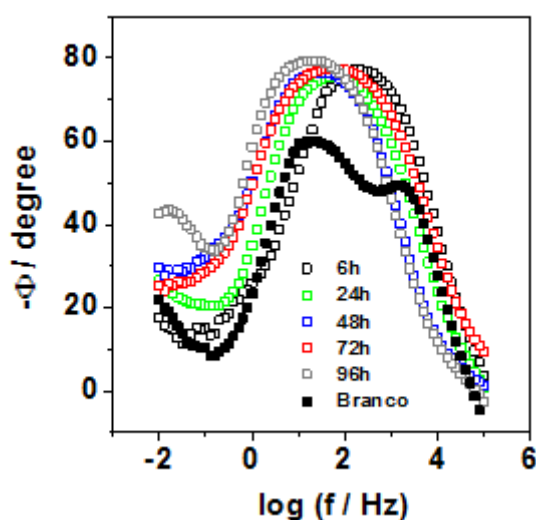


Figura 20: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2024-T3 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce (III).

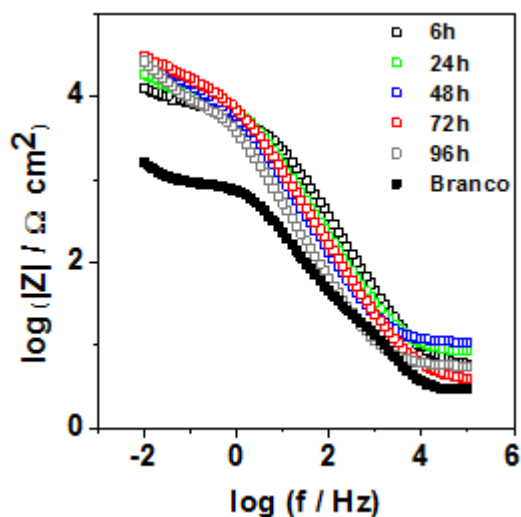
A Figura 21 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para a liga AA2198-T851 anodizada sem selagem. É possível notar o aumento dos valores de impedância e do ângulo de fase, com o tempo de imersão, diferentemente do que ocorre com a liga AA2024-T3 para o mesmo tratamento (Fig.18). Isso pode estar associado com a dissolução dos precipitados nas regiões ativas da matriz. Os precipitados de baixo teor de cobre levam à formação de uma camada altamente porosa e irregular que vai sendo preenchida com o eletrólito ao longo do tempo de imersão causando o fenômeno de “auto selagem” dos poros [GONZALEZ, 2000; CAPELOSSI, 2014], somado ao efeito dos precipitados Al_3Zr , que modificam a morfologia da camada [MA, 2011]. Comparando a amostra anodizada com a amostra sem anodização (Fig.21) observa-se claramente que a anodização melhora a resistência à corrosão à liga AA2198-T851.



(a)



(b)



(c)

Figura 21: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada sem selagem.

Os diagramas para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente podem ser observados na Figura 22. Representado como “branco”, temos os dados de impedância para liga AA2198-T851 sem nenhum tratamento. Como esperado, o tratamento de anodização leva a um grande aumento de impedância. É possível notar um comportamento diferente para o processo após 24h, que pode ser explicado como o início da formação da alumina hidratada nas paredes dos poros,

que em decorrer do tempo começa a deteriorar a parede porosa. Comparando a liga 2198-T851 Sh (Fig. 22) com a liga 2024 Sh (Fig. 19) observa-se que os valores de impedância são menores para a liga 2198-T851, indicando que o tratamento torna-se mais eficaz para a liga 2024.

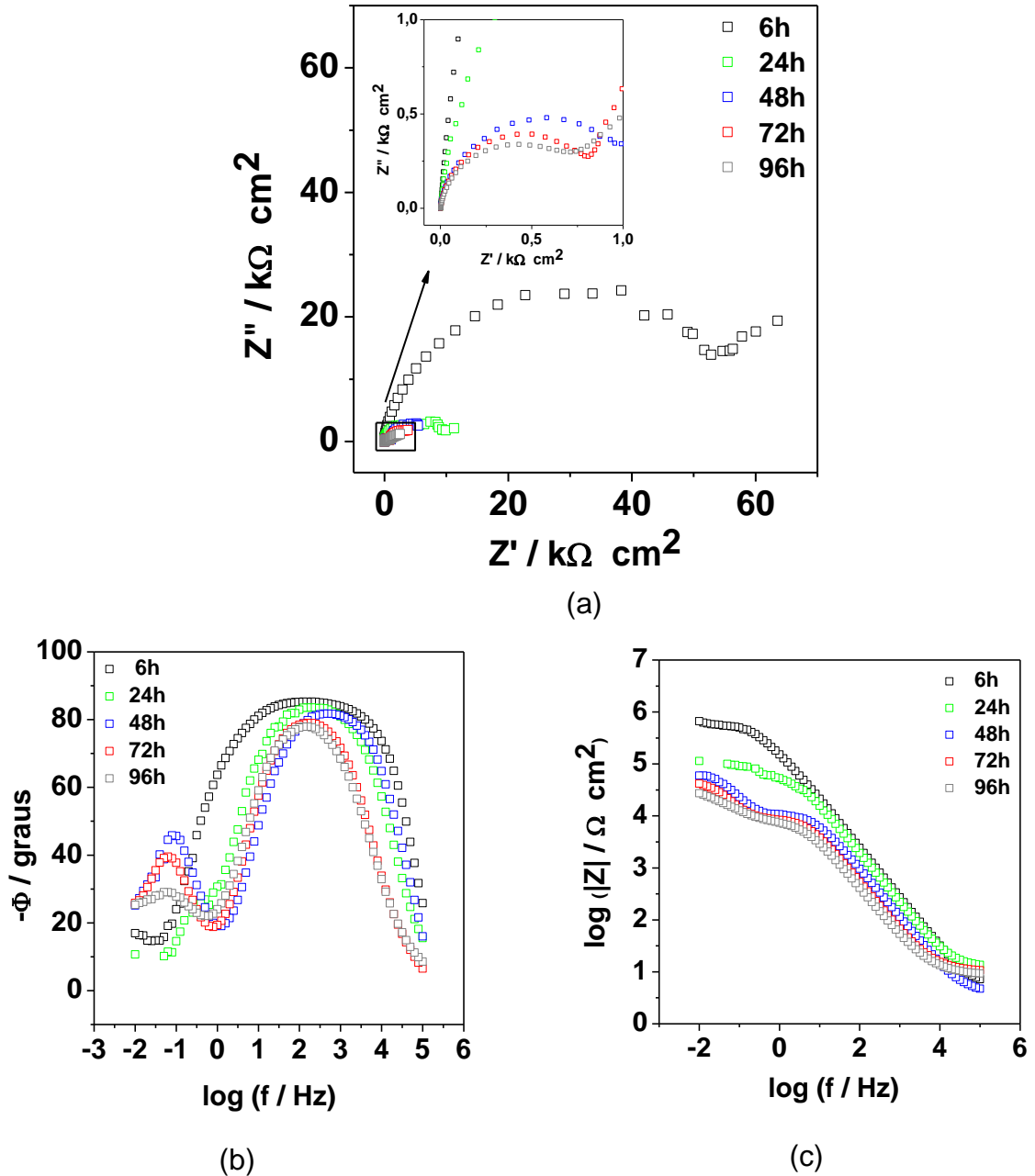
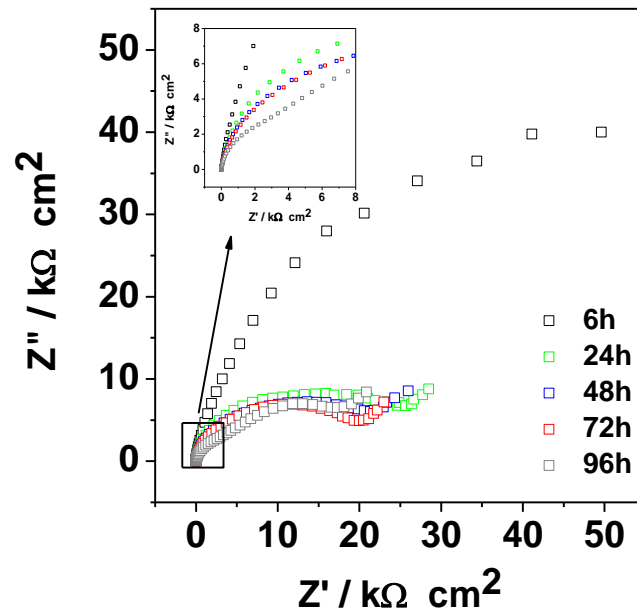


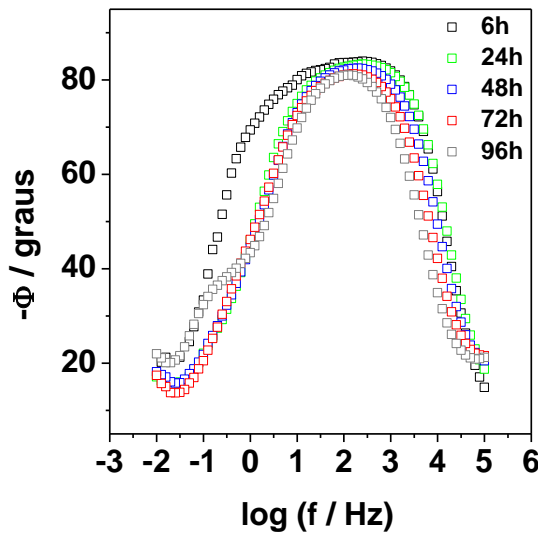
Figura 22: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente.

Os diagramas de Nyquist e Bode para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce (III) são mostrados na Figura 23. Comparando com

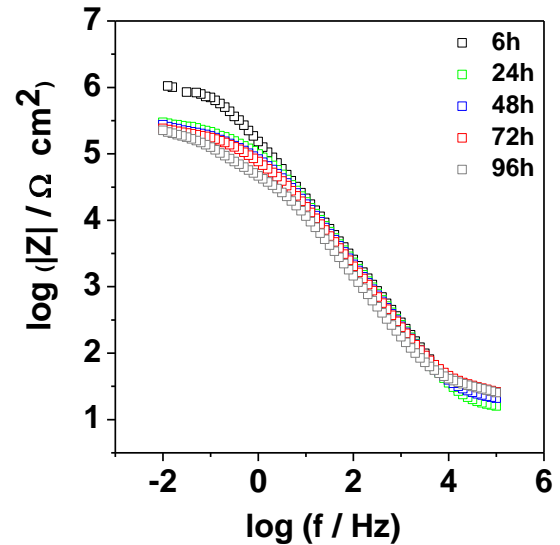
a liga AA2024-T3 (Fig.20), a selagem com íons Ce (III) parece ter menor eficiência para a liga 2198-T851. Isso pode estar relacionado com a característica de “lama-seca” da camada obtida neste tratamento. Isto se deve à inibição da corrosão pelo cério, na forma de precipitação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, como observado por Rosero-Navarro [2009], assim explicando o mecanismo da “precipitação localizada” quando um defeito apresenta-se e há a precipitação Ce (III e IV) em áreas catódicas por reação com os íons OH^- , para a inibição desse ponto vulnerável.



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ângulo de fase e c) Bode módulo da impedância para a liga AA2198-T851 anodizada selada hidrotermicamente com íons Ce (III).

Os resultados obtidos por EIE mostram que a resistência à corrosão é superior para a liga 2024-T3 se comparada com a liga 2198-T851, independente do pós-tratamento proposto. Esses resultados estão de acordo com as análises morfológicas realizadas por MEV, que indica uma resistência à corrosão maior para a liga 2024-T3 do que para liga 2198-T851, já que a formação da camada anodizada se torna mais homogênea e menos defeituosa para a liga 2024-T3.

6. CONCLUSÃO

A resistência à corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 e 2198-T851 é aumentada após o processo de anodização em banho TSA.

Para as amostras seladas, a resistência à corrosão é maior do que para as amostras sem selagem.

Os ensaios de EIE mostraram que, para ambas as ligas, o processo de selagem com a utilização de uma solução hidrotérmica contendo íons Ce (III) confere às ligas um aumento na resistência contra corrosão. Este processo apresenta-se mais eficiente para liga 2024-T3 do que para a liga 2198-T851.

As imagens de MEV mostraram a formação de uma camada anodizada bem definida e homogênea para a liga 2024-T3, enquanto que para a liga 2198-T851, a camada anodizada formada é espessa e defeituosa.

O processo de anodização TSA com selagem hidrotérmica com adição de íons Ce (III) mostrou-se mais eficiente que o processo hidrotérmico sem íons Ce (III).

A selagem hidrotérmica com adição de íons Ce (III) mostra-se promissora e pode ser uma alternativa ambientalmente amigável para a substituição ao processo de selagem crômica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; BEAMSON, G., Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level, **Surface and Interface Analysis**, v.29, p.468–477, 2000.

ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X.; BEAMSON, G.; FAIRLEY, N., Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS, **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 485–489, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. (1990) **Metals handbook**.9th Ed. Ohio: ASM International.

ASM Specialty Handbook, **Aluminium and Aluminium Alloy**. Estados Unidos. Dezembro 1993. 794 p.

Associação Brasileira do Alumínio – ABAL, Tratamento de superfície 1^aed., São Paulo, 180p., 1996.

B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT, N.E. RYAN, MATER. Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation. **Forum** 9 (1986) 162.

BARTOLOMÉ, M.J., LÓPEZ, V., ESCUDERO, E., CARUANA, G., GONZÁLEZ, J.A. Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, N. 14-15, p. 4530-4537, 10 de Abril de 2006.

BERGAN, L. On-aircraft phosphoric acid anodizing **International Journal of Adhesion & Adhesives** 19, p.199-204, 1999.

BIERWAGEN, G.P.; TALLMAN, D.E. Choice and measurement of crucial aircraft system properties. **Progress in Organic Coating**, v.41, p.201, 2001.

BOISIER, G., PÉBÈRE, N., DRUEZ, C., VILLATTE, M., SUEL, S. FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, N. 11, p. C521-C529, 2008.

BUCHHEIT, R.G.; MAMIDIPALLY, S.B.; SCHMUTZ, P.; GUAN, H. Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings. **Corrosion**, v.58, p.3, 2002.

C. M. LIAO, J. M. OLIVE, M. GAO, R. P. WEI, In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024, **Corrosion** 54, p. 451-458, 1998.

CLARK W.J., RAMSEY J.D., MCCREEY R.L., FRANKEL G.S., Inhibition of corrosion related reduction processes via chromium monolayer formation. **Journal of the Electrochemical Society**, 149, 5, p. B179-B185, 2002.

CURIONI, P.S.M.; KOROLEVA, E.; THOMPSON, G.E.; FERGUSON, J. Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. **Journal of Electrochemical Society**, v. 156, N. 4, p. C147-C153, 2009.

DAVIS, J. R. (Davis & Associate) – Aluminum and aluminum alloys – **ASM Specialty Handbook**, 1993.

DAVIS, J. R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM international, 1993. 784 p.

DECREUS, B.; DESCHAMPS, A.; DONNADIEU, P. Understanding the mechanical properties of 2198 Al-Li-Cu alloy in relation with the intergranular and inter-granular precipitate microstructure. In: **International Conference on the Strength of Materials**, 15., 2009. (Book series: journal of physics conference series, v. 240, Aug. 2009)

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

DERVENIS, C. P., MELETIS, E. I., HOCHMAN, R. F. Corrosion fatigue in Al-Li alloy 2090. **Material Science and Engineering A**, Lausanne, v. 102, n.2, p. 151-160, 1988.

DU NAN, WANG SHUAI-XING, ZHAO QING, SHAO Z. Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 22, 1655-1660. 2012

F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM, H. SHIH. Corrosion Protection of Al Alloys and metal Matrix Composites by Chemical Passivation. **Corrosion** 45 (1989) 615.

GARCIA-HERAS, M., JIMENEZ-MORALES, A., CASAL, B., GALVAN, J.C., RADZKI, S., VILLEGAS, M.A. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, N. 1-2, p. 219-224, 2004.

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

GENTIL V., “**Corrosão**” terceira Edição, Rio de Janeiro, **LTC** – Livros Técnicos e Científicos **Editora S.A.**, 1996.

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

GRUBBS, C.A. Anodizing of aluminum. **Metal Finishing**, v. 105, Issue 10, p. 397-412, 2007.

H. MASUDA, T. FUKUDA. Fabrication of Highly Ordered Structures Using Anodic Porous Alumina. **Science**, 268, 1466-1468, 1995.

HAKIMIZAD, K. RAEISSI, F. ASHRAFIZADEH. Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring, **Surface & Coatings Technology** 206 p. 2438–2445, 2012.

HATCH, J.E. **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**, ASM, Metals Park, USA, 1990.

HOLLINGSWORTH; E.H.; HUNSICKER, H.Y. (1987) Corrosion of aluminum and aluminum alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metal Handbook**. 9thed. Ohio: ASM International. p. 583-609.

HU, J.; ZHAO, X. H.; TANG, S. W.; REN, W. E.; ZHANG, Z. Y., Corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on alumina borate whisker reinforced AA6061 composite, **Applied Surface Science**, v.253, p.8879, 2007.

HUDA, Z.; TAIB, N.I. ZAHARINIE T.; Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 515-517, 2009.

HUGHES, A. E.; MOL, J. M. E.; HINTON, B. R. W.; VAN DER ZWAAG, S., A morphological study of filiform corrosive attack on cerated AA2024-T351 aluminium alloy, **Corrosion Science**, v.47, p.107, 2005.

International Aluminium Institute. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org/>. Acesso em: 04/08/2014.

J. C. WILLIAMS; EDGAR A. STARKE Jr. Progress in structural materials for aerospace systems. **Acta Materialia**, v. 51 Issue 19, p. 5775-5799, 2003.

J. KONIECZNY, L.A. DOBRZANSKI, K. LABISZ, J. DUSZCZYK, J. The influence of cast method and anodizing parameters on structure and layer thickness of aluminum alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, 157-158 (2004) 718-723.

J. Zhao, L. Xiaa, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. Frankel. Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. **Surface and Coatings Technology** 140, pp 51-57, 2001.

- JIN X.H.; GOWERS, K.R.; SCANTLEBURY, J.D. The Effect of Environmental Conditions on the Adhesion of Paints to Metal, **Journal of the Oil and Colour Chemists' Association**, p. 78, March 1988.
- K. YOKOYAMA, H. KONNO, H. TAKAHASHI, M. NAGAYAMA. Advantages of pulse anodizing. **Plating Surf. Finish.**, p. 62-65, 1982.
- LIAO, C.M., OLIVE, M.J., GAO, M., WEI, R.P. In-situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024. **Corrosion**, v. 54, pp 451-458, 1998.
- M. CURIONI, P. SKELDON, E. KOROLEVA, G. E. THOMPSON and J. FERGUSON. Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA2024-T3 Aluminum Alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, 156 (4) C147-C153. 2009.
- M. ZEMANOVÁ, M. CHOVANCOVÁ, Sol-Gel Method for Sealing Anodized Aluminum. Department of Inorganic Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, 2003.
- M.P. PROENCA, C.T. SOUSA, D. C. LEITÃO, J. VENTURA, J. B. SOUSA, J. P. ARAUJO. Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization. **Journal of Non-Crystalline Solids** 354, 5238–5240. 2008.
- MA, X.Z.Y., THOMPSON, G.E., CURIONI, M., HASHIMOTO, T., SKELDOM, P., THOMSON, P., FOWLES, M. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid. **Journal of Electrochemical Society**, v. 158, N. 2, p. C17-C22, 2011.
- MATTSSON, E. Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers, **John Wiley & Sons**. New York, 1989.
- MENDOZA, A.R. CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals, **Corrosion Science**, 42 p.1123-1147, 2000.
- MORETO J.A., GAMBONI O., RUCHERT C.O.F.T., ROMAGNOLI F., MOREIRA M.F., BENEDUCE F., BOSE FILHO W.W. Corrosion and fatigue behavior of new Al alloys. **Procedia Engineering**, 10, p. 1521- 1526, 2011.
- MOTTE, C., MAURY, N. OLIVIER, M.G., PETITJEAN, J.P., WILLEM, J.F., Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. **Surface Coating Technology**, Vol. 200, pp. 2366-2375, 2005.
- N. FIN, H. DODIUK, A. E. YANIV, L. DRORI. Oxide treatments of Al 1100 for adhesive bonding - surface characterization **Appl. Surf. Sci.**, 20, 538, 1985.

ONO, S., SAITO, M., ASOH, H., Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. ***Electrochimica Acta***, v. 51, p. 827-833, 2005.

P. CAVALIERE; M. CABIBBO; F. PANELLA; A. SQUILLACE. 2198 Al-Li plates by Friction Stir Welding: Mechanical and microstructural behavior. ***Materials and Design*** v. 30, p. 3622–3631, 2009.

P. LEE, C. E. ULRICH, R. G. GEIL, H. J. TROCHIMOWICZ. Effects of inhaled chromium dioxide dust on rats exposed for two years. ***Fund. Appl. Toxicol.***, v.10, p.125-145, 1988.

PALOMINO, L.E.M., AOKI, I.V., DE MELO, H.G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. ***Electrochim. Acta***, v. 51, 2006, pp 5943-5953.

PHANI, A.R., GAMMEL, F.J., HACK, T., HAEFKE, H. Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys. ***Mat. Corros.***, v. 56 (2), 2005, pp 77-82.

PIRHADY TAVANDASHTI, N.; SANJABI, S., Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor, ***Progress in Organic Coatings***, v.69, p.384, 2010.

POLMEAR, I. J. Physical metallurgy of aluminum alloys – Wrought aluminum alloys. ***Light Alloys***, New York, n, p. 18-144, 1989.

PROVAZI, K. ***A influência do ferro e do óxido de cério sobre a condutividade elétrica e resistência à corrosão do alumínio anodizado***. Dissertação (Doutor em ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN, São Paulo, 2006

REN, J., ZUO, Y., The anodizing behavior of aluminum in malonic acid solution and morphology of the anodic films. ***Applied Surface Science***, v. 261, p. 193-200, 2012.

RENNÓ, M. G.; BRESCIANI FILHO, E. ***Propriedades e usos de metais não-ferrosos***. São Paulo: ABM, 1987. 279 p.

S. WERNICK, R. PINNER, P.G. SHEASBY, ***The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys***(5th edition), ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1987.

SILVA, G. ***Impantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio***. 2007. 148f. Dissertação (Mestre em Ciências) – ITA, São José dos Campos, 2007.

SMITH BERT L., FLORES TANYA L. Z., HIJAZI ALA L. Link-up strength of 2524-T3 and 2024-T3 aluminum panels with multiple site damage [J]. **Journal of Aircraft**, 2005, 42(2): 535–541.

SOUZA, S.; YOSHIKAWA D.S., ASSIS S.L., IZALTINO W.A.S., COSTA I., Efeito de tratamento com moléculas auto-organizáveis no comportamento de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3, **11º Seminário de Metais Não-Ferrosos, 2009**, São Paulo. 11o Seminário de Metais Não-Ferrosos. São Paulo: Editora Tec Art Ltda., v.1, p. 215, 2009.

SUAY, J.J., GIMÉNEZ, E., RODRÍGUEZ, T., HABBIB, K., SAURA, J.J. Characterization of Anodized and sealed Aluminium by EIS, **Corrosion Science** **45**, p. 611-624, 2003.

SULKA, G.D., PARKOŁA, K.G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1880-1888, 2007.

SULKA, G.D., STEPNIOWSKI, W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3683-3691, Maio de 2009.

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

TSANGARAKI-KAPLANOGLU, S. THEOHARI, Th. DIMOGERONTAKIS, YAR-MING WANG, HONG-HSIANG (HARRY) KUO, SHEILA KIA. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. **Surface & Coatings Technology** 200, p. 2634 – 2641, 2006.

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

V. I. KURUSU, V. R. CAPELOSSI, W. I. A. SANTOS, M. TERADA, I. COSTA, Effect of polyethylene glycol and cerium (III) on the corrosion protection properties of the film formed on the AA2524 alloys by hydrothermal treatments, **SBPmat**, 2014.

V. KOMISAROV, A.R. THOLEN. TEM investigation of pulse anodized porous films formed on aluminium alloys. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 151, pp 197-203, 1992.

V. R. CAPELOSSI, M. POELMAN, I. RECLOUX, R.P.B. HERNANDEZ, H.G. de MELO, M.G. OLIVER. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. **Eletrochim. Acta**, 2013.

V. R. CAPELOSSI, V. I. KURUSU, W. I. A. SANTOS, M. TERADA, I. COSTA, Effect of hydrothermal post-treatment with addition of Ce(III) and/or Polyethylene Glycol ions in protection against corrosion of alloy AA2024-T3 clad anodized in tartaric-sulfuric acid, **CBecimat**, 2014.

VASUDEVAN, A. K.; DOHERTY, R. D. Aluminum alloys – Contemporary research and applications. **Academic Press Inc.** v.31. p. 702. 1993.

WE, R.P., LIAO, C.M., GAO, M.A Transmission Electron Microscopy Study of Constituent-particle- induced Corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 Aluminum Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, 1998, pp 1153-1160.

X. YU, C. CAO, Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy, **Thin Solid Films** 423 p.252–256, 2003.

ZHAOJ., FRANKEL G., MCCREERY R.L., Corrosion protection of untreated AA2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman Spectroscopy. **Journal Electrochemical Society**, 145, p. 2258-2264, 1998.

ZHENG Z. Q., CAI B., ZHAI T., LI S. C. The behavior of fatigue crack initiation and propagation in AA2524-T34 alloy [J]. **Materials Science and Engineering A**, 2011, 528(4–5): 2017–2022.