

THASSIA FELIX DE ALMEIDA

Efeito da adição de inibidores de corrosão ao banho de anodização sobre a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico-sulfúrico

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

São Paulo

2024

THASSIA FELIX DE ALMEIDA

Efeito da adição de inibidores de corrosão ao banho de anodização sobre a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico-sulfúrico

Versão Corrigida

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo
2024

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

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catologação-na-publicação

Almeida, Thassia Felix de

Efeito da adição de inibidores de corrosão ao banho de anodização sobre a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico-sulfúrico / T. F. Almeida -- versão corr. -- São Paulo, 2024.
133 p.

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

1.2024-T3 clad 2.banho de anodização modificado 3.ácido tartárico sulfúrico 4.EIS 5.inibidores de corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, pelos auxílios, dedicação, confiança, por cada ensinamento e pela paciência em mim depositada para executar cada etapa do trabalho da forma mais tranquila possível.

Aos meus pais, João e Jandira, pelo apoio incondicional em todos os momentos e por todo incentivo para alcançar os mais altos objetivos. Às minhas irmãs, Thamires e Thayse, por sempre se fazerem presentes com muito companheirismo. Amo vocês!

À Karol Moura, pela força, companheirismo e amor dedicados que foram fundamentais nesta fase, por estar comigo em todos os momentos e alegrar a minha vida.

Aos amigos do laboratório, Janeth, Leandro, Vitória, Matheus, Monalisa e Luiz pela convivência e momentos de descontração, e, em especial, ao Oscar pelo carinho e dedicação, me auxiliando prontamente em todos os momentos que precisei.

Aos técnicos do PMT Poli-USP, em especial Antônio Lívio e Wilson, por todos os auxílios durante a realização deste trabalho e pela amizade.

Ao Gabriel, pela amizade e pelo apoio toda vez que precisei, sempre com muita dedicação e carinho.

Aos amigos que me acolheram ao chegar em São Paulo: Brunela, Jivago e Thamiris.

Aos amigos que, mesmo longe, sempre se fazem presentes: Tássia, Carol, Bonn, Tamara, Suncyara e Iago.

À Profa. Dra. Vera Capelossi, por ser minha inspiração, pelos ensinamentos e por ter acreditado em mim ao me sugerir que tentasse o mestrado na USP.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo nº 2018/01096-5, e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo nº 400895/2014-5, pelo financiamento do projeto de pesquisa.

RESUMO

Este trabalho estudou os efeitos da adição de íons molibdato (MoO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-) e Ce^{3+} a um banho de ácido tartárico sulfúrico (TSA) na resistência à corrosão da liga anodizada alclad AA2024-T3. A morfologia e composição das camadas foram caracterizadas por: Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons de Raios X (XPS), Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES), Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a resistência à corrosão por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em meios neutro (NaCl 0,5M) e acidificado (NaCl 0,1M, pH = 4). A caracterização por MEV mostrou que a adição dos modificantes ao banho de anodização, embora não altere a morfologia da camada anodizada, afeta significativamente sua espessura. Por sua vez, as demais técnicas de caracterização indicaram incorporação em pequenas quantidades dos inibidores à camada anódica, sendo que o Mo foi o modificante mais facilmente incorporado. Os resultados dos ensaios de EIS em meio neutro mostraram resistências à corrosão diferenciadas para as camadas, e que apenas a adição de Mo ao banho melhorou as propriedades da camada anodizada em relação à referência: TSA sem modificante. Já em meio acidificado tanto a adição de Mo como Ce ao banho aumentou a resistência à corrosão em relação à referência, porém com melhor desempenho para o Mo. A evolução com o tempo dos diagramas de EIS em meio neutro evidenciou a selagem progressiva dos poros, e uma deterioração acelerada no meio acidificado, e o ajuste com circuitos elétricos equivalentes dos diagramas em meio neutro indicou maior espessura da camada barreira para a amostra anodizada no banho com Mo. Para este modificante, análises em microscópio eletrônico de transmissão e varredura (STEM) da camada anódica confirmou a incorporação do Mo e mostrou uma estrutura de poros regulares, semelhante à da amostra TSA. Testes preliminares executados com a liga AA2024-T3 anodizada em banho contendo Mo confirmaram o aumento da resistência à corrosão da liga anodizada no banho com modificante, e uma incorporação mais importante do Mo à camada anodizada em comparação com a amostra alclad.

Palavras-chave: 2024-T3 clad, banho de anodização modificado, ácido tartárico-sulfúrico, EIS, inibidores de corrosão.

ABSTRACT

This work studied the effect of the addition of molybdate (MoO_4^{2-}), permanganate (MnO_4^-) and Ce^{3+} to a tartaric-sulfuric acid (TSA) bath in the corrosion resistance of anodized alclad AA2024-T3. The morphology and composition of the layer were characterized by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Glow-discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES), Rutherford Backscattered Spectrometry (RBS) and Scanning Electron Microscopy (SEM), and the corrosion resistance by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in neutral (NaCl 0.5M) and acidified (NaCl 0.1M, $\text{pH} = 4.0$) solutions. SEM characterization showed that the addition of the modifiers to the anodizing bath, despite not changing the morphology of the anodized layer, significantly affects its thickness. In their turn, the other characterization techniques pointed to the incorporation of small quantities of the inhibitors to the anodic layer, with Mo being the most easily incorporated modifier. The results of the EIS assays in neutral medium showed different corrosion resistances for the layers, and that only Mo addition improved the properties of the layer when compared to the reference: TSA without modifier. In the acidified medium, both the addition of Mo and Ce to the bath increased corrosion resistance in relation to the reference, but with better performance for Mo. The evolution with time of the EIS diagrams in the neutral medium evidenced the progressive sealing of the pores, and an accelerated deterioration in the acidified medium, and the fitting with electrical equivalent circuits of the diagrams in neutral medium indicated greater thickness of the barrier layer for the sample anodized in the Mo containing bath. For this modifier, analysis with Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) of the anodic layer confirmed the incorporation of Mo and showed a regular porous structure, similar to the reference sample. Preliminary tests performed with the AA2024-T3 alloy anodized in Mo containing bath confirmed the increased corrosion resistance of the anodized layer and a stronger incorporation of Mo to the layer in comparison with the alclad sample.

Keywords: 2024-T3 clad, modified anodizing bath, tartaric-sulfuric acid, EIS, corrosion inhibitors.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	19
2.1. GERAL	19
2.2. ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Alumínio e as suas ligas	20
3.2. A liga de Alumínio 2024 e sua estabilidade frente à corrosão	22
3.3. Cladeamento das Ligas de Alumínio	24
3.4. Anodização do Alumínio	25
3.5. Estratégias para melhorar a resistência à corrosão da liga anodizada	32
3.5.1. Adição de modificantes ao banho de anodização	35
3.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para o estudo do alumínio anodizado	39
3.7. Técnicas de caracterização	46
3.7.1 Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	46
3.7.2 Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS)	49
3.7.3 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES)	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1. Materiais	54
4.2. Métodos	54
4.2.1. Processo de Anodização	54
4.2.2. Adição dos Modificantes	55
4.2.3. Caracterização microestrutural	56
4.2.4. Avaliação da resistência à corrosão	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

5.1. Caracterização morfológica da liga clad anodizada em TSA sem e com a presença dos modificantes	61
5.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..	61
5.1.2. Caracterização da Camada Superficial por Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	70
5.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES).....	72
5.1.4 Caracterização por Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS).....	74
5.2. Avaliação por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA na ausência e presença dos modificantes	77
5.3. Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância	85
5.4. Análise por microscópio óptico das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA após o término dos ensaios de EIS	93
5.5. Análise por MEV-EDS das superfícies das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA sem ou com a presença dos modificantes após o término dos ensaios de EIS em NaCl 0,5M	95
5.6. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras anodizadas em TSA e MoTSA	97
5.7. Avaliação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) da liga AA2024-T3 anodizada em TSA na ausência e presença do molibdato de sódio	99
6. CONCLUSÕES	104
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXO A	119

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 - Camadas de óxido obtidas na anodização do alumínio: barreira (a) e porosa (b).....27
- Figura 3.2 - Esquema representando a estrutura porosa da camada de óxido do alumínio anodizado de acordo com as escalas determinadas por O'Sullivan e Wood (1968).....28
- Figura 3.3 - Diagrama ilustrativo da variação da densidade de corrente durante o crescimento da camada de óxido de alumínio anodizado em condições potencioestáticas (a) e ilustrações da estrutura da camada de óxido correspondente a cada um dos estágios de formação indicados (b).....30
- Figura 3.4 - Valores de resistência da camada barreira obtidos por ajuste dos diagramas com circuito equivalente para os filmes anódicos formados em DSA após dois tempos de selagem: (\diamond) 20 min e (\circ) 30 min e para os filmes anódicos formados em TSA após dois tempos de selagem (\blacklozenge) 20 min e (\bullet) 30 min quando imersos em solução de NaCl 0,5 M (840h).....33
- Figura 3.5 - Circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento de filmes anodizados.....40
- Figura 3.6 - Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para ajustar os diagramas de EIS de camadas de anodização parcialmente seladas associados ao modelo físico da interface: (a) períodos iniciais de ensaio e (b) após precipitação de grandes quantidades de produtos de corrosão no interior dos poros.....42
- Figura 3.7 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) para AA2024-T3 anodizado com TSA em imersão, durante 42 dias, em NaCl 0,5 M.....42
- Figura 3.8 - Diagramas de EIS das amostras AA2024 anodizadas em TSA e retiradas do banho de TSA após tempos de 0 a 20 min após o término do processo de anodização em imersão na solução de (a) Na₂SO₄ 0,5M e (b) NaCl 0,5M.....46
- Figura 3.9 - Espectros XPS com deconvolução para o Al 7075 anodizado em TSA para a) Al2p e b) O1s.....47
- Figura 3.10 - Espectros de XPS deconvoluídos do (a) Mn 2p, (b) Mo 3d, (c) Al 2p e (d) O 1s da liga AA2024 anodizada em ácido sulfúrico e pós-tratada em soluções contendo oxianions de Mn e de Mo.....48
- Figura 3.11 - Esquema experimental de uma análise por RBS.....50

Figura 3.12 - Espectro RBS para: a) liga AA2024-T3 anodizada em TSA, b) liga AA2024-T3 anodizada em TSA com Mo.....	50
Figura 3.13 - Espectros RBS para a liga AA2024-T3 anodizada em banho de ácido sulfúrico na (a) ausência e na presença de (b) 7,5 g.L ⁻¹ e (c) 33 g.L ⁻¹ de sulfato de cério.....	51
Figura 3.14 - Perfis de profundidade elementares obtidos por GDOES para a liga AA2024-T3 anodizada com (a) TSA e (b) MoTSA.....	53
Figura 3.15 - Perfis de profundidade determinados através da técnica GDOES para a liga AA2024-T3 anodizado com TSA (a) sem pós-tratamento e (b) com pós-tratamento com Ce.....	53
Figura 4.1 - Montagem experimental utilizada para o processo de anodização da liga AA2024-T3 clad.....	55
Figura 4.2 - Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS): (a) visão geral dos equipamentos e (b) célula eletroquímica.....	60
Figura 5.1 – Micrografia superficial da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d). As áreas circuladas indicam as localizações de alguns defeitos micrométricos na superfície das amostras.....	61
Figura 5.2 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho TSA e análises EDS para as regiões indicadas.....	62
Figura 5.3 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho MoTSA e análises EDS para as regiões indicadas.....	63
Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho CeTSA e análises EDS para as regiões indicadas.....	63
Figura 5.5 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho MnTSA e análises EDS para as regiões indicadas.....	64
Figura 5.6 – Micrografia superficial com elevada magnificação da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d)....	65
Figura 5.7 – Micrografias das seções transversais da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d).....	67
Figura 5.8 – Análise por EDS dos elementos Mo, Ce e Mn incorporados na camada porosa das amostras anodizadas em MoTSA, CeTSA e MnTSA, respectivamente.....	69

Figura 5.9 - Espectros XPS de varredura exploratória das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizadas em (a) MoTSA e (b) MnTSA.....	70
Figura 5.10 - Espectros de alta resolução obtidos por XPS das amostras da liga AA2024-T3 anodizadas em MoTSA (a, b, c) e em MnTSA (d, e, f).....	71
Figura 5.11 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em (a) TSA, (b) MoTSA, (c) CeTSA e (d) MnTSA.....	73
Figura 5.12 - Espectros RBS experimental e com ajuste elementar para as amostras de AA2024-T3 clad anodizadas em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA.....	75
Figura 5.13 - Perfis de concentração em profundidade obtidos por RBS da liga AA2024-T3 anodizada em TSA (a, b), MoTSA (c, d), CeTSA (e, f) e MnTSA (g, h). Os espectros (b), (d), (f) e (h) representam expansões dos elementos traços em (a), (c), (e) e (g), respectivamente.....	76
Figura 5.14 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA em solução de NaCl 0,5M durante 77 semanas.....	77
Figura 5.15 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MoTSA em solução de NaCl 0,5M durante 86 semanas.....	78
Figura 5.16 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em CeTSA em solução de NaCl 0,5M durante 6 semanas.....	78
Figura 5.17 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MnTSA em solução de NaCl 0,5M durante 31 semanas.....	78
Figura 5.18 - Diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d) em solução de NaCl 0,5M.....	80
Figura 5.19 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA até 720h de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	81
Figura 5.20 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA para o período de 1 a 8 meses (a) em TSA e MoTSA de 8 a 21 meses (b) de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	81

Figura 5.21 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).....	82
Figura 5.22 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MoTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).....	83
Figura 5.23 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em CeTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).....	83
Figura 5.24 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MnTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).....	83
Figura 5.25 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).....	84
Figura 5.26 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024 -T3 clad anodizada em TSA e MoTSA em solução de NaCl 0,5M e 0,1M (pH 4,0).....	85
Figura 5.27 - Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para o ajuste dos diagramas de EIS das amostras da liga AA2024-T3 clad anodizada nos diferentes banhos e imersas na solução de NaCl 0,5M. Os tempos indicam o primeiro diagrama ajustado com o circuito equivalente correspondente.....	86
Figura 5.28 - Variação da resistência da camada barreira (R_b) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.....	89
Figura 5.29 - Variação da capacitância da camada barreira (CPE_b) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão: 0-5200h(a) e 5200-14568h(b) em NaCl 0,5M.....	89
Figura 5.30 - Variação da resistência da camada porosa (R_p) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.....	90
Figura 5.31 - Variação da capacitância da camada porosa (CPE_p) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.....	90

Figura 5.32 - Variação da capacitância da parede dos poros (Cpw) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.....	91
Figura 5.33 - Variação do parâmetro “n” associados a CPEp para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão: 0-5200h(a) e 5200-12960h(b) em NaCl 0,5M.....	92
Figura 5.34 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de TSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.....	93
Figura 5.35 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de MoTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.....	94
Figura 5.36 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de CeTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.....	94
Figura 5.37 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de MnTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.....	94
Figura 5.38 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em TSA após 540 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	95
Figura 5.39 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em MoTSA após 607 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	96
Figura 5.40 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em MnTSA após 216 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	96
Figura 5.41 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em CeTSA após 40 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.....	97
Figura 5.42 - Micrografias adquiridas por TEM das camadas anodizadas em (a)TSA e (b)MoTSA.....	98
Figura 5.43 - Mapeamento elementar e varredura em linha adquiridos por STEM-EDX da camada anódica da amostra anodizada em TSA.....	98
Figura 5.44 - Mapeamento elementar e varredura em linha adquiridos por STEM-EDX da camada anódica da amostra anodizada em MoTSA.....	99

Figura 5.45 – Diagramas de Bode: módulo de impedância (a) e ângulo de fases (b) para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA durante 1 semana de imersão em solução de NaCl 0,1M. Como referência, em cada figura, está sendo apresentado o diagrama de impedância para a liga AA2024-T3, não anodizada, obtida após 4h de imersão no mesmo meio.....	100
Figura 5.46 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 anodizada em MoTSA durante 2 semanas de imersão em solução de NaCl 0,1M.....	100
Figura 5.47 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e MoTSA em imersão em solução de NaCl 0,1M.....	101
Figura 5.48 – Micrografias das seções transversais da liga AA2024-T3 anodizada em banho de TSA (a) e MoTSA (b).....	102
Figura 5.49 – Análises por EDS do elemento Mo incorporado na camada porosa das amostras AA2024-T3 e AA2024-T3 clad anodizadas em MoTSA.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais elementos de liga por grupo de liga de alumínio.....	21
Tabela 3.2 - Energias de ligação e intensidade dos elementos Al e O da amostra de Al 7075 anodizado em TSA em seus diversos estados de oxidação obtidos após deconvolução dos espectros obtidos por XPS.....	48
Tabela 4.1 - Composição nominal da liga AA2024-T3.....	54
Tabela 4.2 - Composição nominal do alumínio comercialmente puro da camada Clad.....	54
Tabela 4.3 – Concentração dos modificantes adicionados ao banho de anodização de TSA e acrônimos empregados para designar cada um dos diferentes banhos utilizados.....	60
Tabela 5.1 – Porosidade e diâmetro médio dos poros da camada anódica da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA.....	66
Tabela 5.2 - Espessuras médias das camadas anódicas para a liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA e seus respectivos desvios padrão.....	68
Tabela 5.3 – Valores de pH e condutividade das soluções de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA após a anodização da liga AA2024-T3 clad.....	69
Tabela 5.4 – Composição atômica superficial das amostras anodizadas em MnTSA, MoTSA e CeTSA.....	72
Tabela 5.5 - Valores médios da capacitância da camada barreira (CPEb) determinados a partir do ajuste dos diagramas de impedância com CEE e valores estimados da espessura da camada barreira para as amostras TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Valor estimado determinado utilizando a equação (2).....	88
Tabela 5.6 - Valores médios da capacitância da parede dos poros (Cpw) determinados a partir do ajuste dos diagramas de impedância com CEE, e valores estimados de capacitância considerando a espessura média da camada porosa determinada a partir das análises da seção transversal por MEV (Tabela 5.2) para as amostras TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Valor estimado determinado utilizando a equação (2).....	91
Tabela 5.7 - Espessuras médias das camadas anódicas para a liga AA2024-T3 anodizada em banho de TSA e MoTSA e seus respectivos desvios padrão.....	102

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 2XXX são amplamente utilizadas em aplicações aeroespaciais. São ligas de elevada resistência, cujas propriedades mecânicas são obtidas devido a uma composição complexa associada a processamento termomecânico, o que gera também uma microestrutura heterogênea. Nestas ligas, partículas intermetálicas insolúveis são formadas durante a solidificação, cujos principais tipos são a fase S, com composição aproximada Al_2CuMg , e intermetálicos contendo Mn, Cu, Fe e Al, que podem ou não conter Si. Essas partículas possuem atividade eletroquímica diferente da matriz, gerando células locais que agem como sítios de iniciação para corrosão localizada, portanto, seu comportamento eletroquímico tem sido amplamente investigado (QUEIROZ et al., 2016).

Para manter a integridade, minimizar as necessidades de manutenção e reparos, bem como maximizar a vida útil dos componentes das aeronaves, são necessários tratamentos de proteção contra a corrosão (COSTENARO et al., 2017). Uma das metodologias utilizadas para aumentar a resistência à corrosão de ligas de alumínio é o cladeamento. O termo “clad” é utilizado para descrever o revestimento da liga a ser protegida com uma fina camada de alumínio comercialmente puro. A camada clad atua como proteção barreira contra a corrosão em meios agressivos, pois é intrinsecamente mais resistente e assegura uma proteção catódica ao substrato (CAMPESTRINI et al., 2004; PETROYIANNIS et al., 2005).

Os sistemas típicos de proteção industrial consistem em um pré-tratamento, a aplicação de um *primer* e de um *topcoat*. Cada camada fornece uma proteção específica que pode ser ativa e/ou passiva (ROSETO-NAVARRO et al., 2010). Nas tecnologias mais amplamente empregadas atualmente na indústria aeroespacial, todas as etapas possuem compostos à base de cromato para auxílio na proteção contra a corrosão (ALI et al., 2014). Os sistemas de proteção baseados em cromato são capazes de reparar o revestimento - capacidade de auto regeneração - quando um dano ou defeito está envolvido (COSTENARO et al., 2017). Embora consolidada e eficiente como metodologia de proteção contra a corrosão, a utilização de tratamentos à base de cromatos é extremamente agressiva à saúde humana e ao meio ambiente, e seu uso já está sendo banido de diversos ramos industriais, muito embora, devido aos elevados requisitos de segurança, esta aplicação ainda seja permitida na indústria aeroespacial (REACH, 2019). Por esses motivos, diferentes

pesquisas estão sendo desenvolvidas para obter revestimentos alternativos e que sejam mais ecologicamente compatíveis.

As propriedades anticorrosivas do alumínio são fortemente aumentadas pela anodização, um processo eletrolítico que, quando realizado em meio ácido, produz um conjunto de células hexagonais colunares normais à superfície do substrato, com um poro central e separadas deste por uma fina camada barreira (apenas algumas dezenas de nanômetros) (SUAY et al., 2003). A camada porosa apresenta excelentes propriedades de adesão para a aplicação de revestimentos orgânicos, enquanto a fina camada barreira oferece proteção contra a corrosão ao substrato. Atualmente a anodização em ácido crômico é a referência para a proteção contra a corrosão das ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial, entretanto, ela padece dos inconvenientes expostos no parágrafo anterior. Em virtude disto, alguns procedimentos de anodização empregando eletrólitos alternativos já estão sendo utilizados na indústria aeroespacial. O processo de anodização licenciado pela Boeing usa uma mistura de ácidos bórico e sulfúrico, enquanto a indústria aeronáutica europeia emprega um processo de anodização que envolve a adição de ácido tartárico no eletrólito diluído de ácido sulfúrico, chamado anodização de ácido tartárico-sulfúrico (*Tartaric-Sulfuric acid-TSA*) (ARENAS et al., 2010). O TSA é um eletrólito ambientalmente compatível que gera camadas de óxido anódico poroso que fornecem desempenho de corrosão aceitável em todos os requisitos para ligas de alumínio aeroespaciais (SUAY et al., 2003).

Com o intuito de melhorar o desempenho das camadas anodizadas produzidas nos banhos alternativos, a introdução de inibidores de corrosão diretamente ao banho de anodização tem sido estudada, com relatos de efeitos positivos. De acordo com trabalhos publicados na literatura, a adição de sal de molibdênio ao banho TSA gera um filme anódico de espessura aumentada da camada barreira, de modo que resulta em melhora das propriedades anticorrosivas das amostras anodizadas (MOUTARLIER et al., 2003, GARCÍA-RUBIO et al., 2009). Enquanto que a utilização de íons de Ce no banho de anodização em ácido sulfúrico (*sulfuric acid anodizing-SAA*) diminuiu o diâmetro dos poros, tornou o filme mais compacto e provocou aumento nas espessuras das camadas porosa e barreira (LI et al., 2010). O permanganato de potássio também mostrou efeitos positivos de desempenho do filme de óxido quando utilizados em banho de SAA. A presença de íons permanganato no

eletrólito diminuiu o tamanho dos poros do filme anódico e aumentou a espessura do revestimento anodizado (MOHAMMADI et al, 2013).

Este projeto estuda o efeito da adição de íons com propriedades inibidoras de corrosão ao banho de anodização sobre a resistência à corrosão da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA. Os banhos de TSA foram modificados com íons molibdato, permanganato ou cério, adicionados individualmente.

2. OBJETIVO

2.1. GERAL

Estudar a resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 clad anodizada em banho de ácido tartárico sulfúrico (TSA) sem e com adição de íons inibidores de corrosão.

2.2. ESPECÍFICOS

- 1- Investigar o efeito da adição dos inibidores: Na_2MoO_4 (molibdato de sódio), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato de cério) e KMnO_4 (permanganato de potássio) ao banho de anodização;
- 2- Caracterizar a morfologia superficial da camada anodizada sem e com a introdução dos modificantes ao banho de anodização;
- 3- Caracterizar a distribuição dos modificantes na camada anodizada;
- 4- Estudar por EIS a evolução do comportamento eletroquímico das amostras anodizadas imersas em solução de cloreto de sódio, tendo como parâmetro a resistência à corrosão;
- 5- Ajustar os diagramas de impedância com circuito equivalente compatível com um modelo físico para a interface, e avaliar a evolução dos diferentes parâmetros representativos das propriedades do metal anodizado com o tempo de imersão em eletrólito contendo íons cloreto;
- 6- Caracterizar a morfologia superficial da camada anodizada após os ensaios de eletroquímicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Alumínio e as suas ligas

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e o segundo mais consumido no mundo, depois do ferro. Devido às suas excelentes qualidades, tem assumido papel importante em aplicações de engenharia, tornando-se o metal não-ferroso mais produzido na indústria metalúrgica e mecânica. O alumínio não é encontrado diretamente em estado metálico na crosta terrestre, sendo obtido a partir da bauxita por meio de um processo de mineração, refino e redução da alumina a alumínio metálico (BROUGH e JOUHARA, 2020).

A forte utilização do alumínio no setor industrial deve-se às suas propriedades atrativas como: boa aparência, sua superfície é refletiva e brilhante, baixa densidade ($\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$), que corresponde a aproximadamente 1/3 de outros metais industrialmente importantes como Fe e Cu, boa conformabilidade, suas propriedades físicas e mecânicas o tornam um material extremamente útil quando associadas à sua baixa densidade, não é ferromagnético, o que o torna importante na indústria de eletrônicos, não é tóxico, sendo de grande utilidade na indústria alimentícia para uso em embalagens (JAYASAYEE et al., 2021). Outra vantagem do alumínio é a resistência à oxidação, já que os átomos da superfície se combinam com o oxigênio da atmosfera, formando uma camada de óxido protetor que reduz de modo importante a progressão da deterioração do material por corrosão (MENDOZA e CORVO, 2000).

Apesar de sua grande versatilidade, o alumínio puro apresenta certas limitações no que concerne à resistência mecânica, uma vez que seu módulo de elasticidade é relativamente baixo em comparação a outros materiais estruturais. Para suplantar essa deficiência, elementos de liga, como magnésio, zinco, cobre, manganês, silício, etc., são adicionados, dando origem a diferentes famílias de ligas com propriedades mecânicas variadas, e que podem ser utilizadas nos mais diversificados ramos industriais (ALFIERI et al., 2015).

A classificação do alumínio e suas ligas, designada pela *Aluminium Association* e adotada pela ABNT, é constituída por 4 dígitos, abrangendo tanto as ligas não-trabalháveis, quanto as trabalháveis por processos de conformação mecânica. O primeiro dígito define sempre o grupo da liga, estando relacionado ao principal elemento de liga adicionado, como indicado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Principais elementos de liga por grupo de liga de alumínio.

GRUPO	DESIGNAÇÃO
Alumínio (mín. 99,00% de pureza)	1XXX
Cobre	2XXX
Manganês	3XXX
Silício	4XXX
Magnésio	5XXX
Magnésio e Silício	6XXX
Zinco	7XXX
Outros elementos	8XXX

Fonte: THE ALUMINUM ASSOCIATION (2015).

Os efeitos que os elementos de liga produzem em uma liga de alumínio são os mais diversos, podendo ir desde endurecimento e aumento de resistência mecânica, até outros mais específicos como o aumento na resistência à corrosão. Para se obter as ligas de alumínio, o metal fundido com adição de outros elementos metálicos e substâncias metaloides é resfriado. Durante o resfriamento e solidificação, alguns dos constituintes da liga podem ficar retidos em solução sólida fazendo com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. Também durante o resfriamento, pode ocorrer a precipitação dos elementos de liga que estão em excesso, e esses podem ocasionar o aumento de dureza ao formarem precipitados coerentes com a matriz, pois tornam a rede cristalina ainda mais rígida. Já no processo de envelhecimento, os precipitados crescem, tornando-se semi-coerentes e depois incoerentes, ou seja, adquirem uma estrutura cristalina própria. (FIOCCHI, 2021; MEYERS e CHAWLA, 2009).

As ligas de alumínio mais utilizadas em aplicações estruturais são as das séries 2xxx, 6xxx, 7xxx e 8xxx. Como características gerais, as ligas da série 2000 oferecem resistência mecânica e à fadiga, a série 6000 oferece alta resistência à corrosão e melhor usinabilidade, a série 7000 oferece maior dureza e a série 8000 oferece resistência a altas temperaturas (JAWALKAR et al., 2015).

Dentre as ligas de alumínio de elevada resistência mecânica, as das séries 2000 e 7000 são as mais utilizadas na indústria aeroespacial (JAWALKAR et al., 2015). Esta aplicação específica é justificada pelo baixo custo, facilidade de fabricação, baixa densidade, boa resistência à corrosão, condutividade térmica, etc., propriedades que estão associadas ao fato de poderem ser operadas e utilizadas sob tensões elevadas (ZHANG et al., 2018). Por exemplo, a fuselagem de aeronaves geralmente é submetida a condições de alta pressão e tensões de cisalhamento, exigindo materiais com alta resistência mecânica e à tração, sendo assim, as ligas de alumínio de elevada resistência mecânica são consideradas materiais estruturais (KUMAR e XAVIOR, 2017).

3.2. A liga de Alumínio 2024 e sua estabilidade frente à corrosão

As ligas de série 2XXX possuem como principal elemento de liga o cobre. Estas ligas apresentam excelentes propriedades mecânicas quando submetidas a tratamento térmico adequado, que, em alguns casos, excedem as apresentadas por aços de médio carbono. Estas ligas exibem ainda ótima usinabilidade, além da alta relação entre resistência mecânica (maior) e o peso (menor) (VERRAN et al., 2004).

A liga AA2024-T3 (Al-Cu-Mg) é utilizada primordialmente como elemento estrutural em partes que exigem alta resistência à fadiga, e tenacidade à fratura em temperaturas elevadas. O endurecimento por precipitação é o principal mecanismo de fortalecimento para a liga AA2024-T3 (ALEXOPOULOS et al., 2016; ZHANG et al., 2018). Os tipos de fases que precipitam dependem do teor dos elementos de liga, sendo fortemente relacionado à razão Cu/Mg. Quando o teor de Mg é baixo, o principal precipitado é a fase θ (Al_2Cu), cuja quantidade diminui com o aumento do teor de Mg. Quando o teor de Mg é aumentado até certo ponto, o principal precipitado será a fase S (Al_2CuMg), que possui excelente resistência a altas temperaturas. Ainda que essas partículas insolúveis sejam duras e frágeis, sua precipitação promove maior endurecimento da liga se suas quantidades e distribuição tenderem à homogeneidade, e se estas se apresentarem coerentes com a rede cristalina da matriz (CAVALCANTE e DA SILVA, 2017; LIN et al., 2013).

Além dos precipitados endurecedores, a liga 2024 também contém uma certa quantidade de partículas intermetálicas grosseiras, cujas dimensões podem atingir até

algumas dezenas de micrômetros, que não contribuem para o aumento da sua resistência mecânica, mas interferem significativamente na resistência à corrosão localizada, efeito que é atribuído à formação de células galvânicas entre estas partículas, que são tipicamente ricas em cobre, e a matriz da liga de alumínio (DURSun e SOUTIS, 2014). Estudos relativamente recentes mostram que os intermetálicos representam, aproximadamente, entre 1% e 3% da área superficial da liga AA2024-T3 (PRADA RAMIREZ et al., 2022; QUEIROZ et al.; 2021; BOAG et al., 2009). Investigação detalhada realizada por Boag et al. (2009) sobre a composição e distribuição das partículas intermetálicas presentes na microestrutura desta liga mostrou que as partículas tendem a ser multifásicas, e que, frequentemente, apresentam-se agrupadas; além do mais, os autores reportam que a composição e microestrutura da matriz no entorno dos intermetálicos podem ser diferentes da encontrada na fase *bulk* da liga. Entretanto, sob a perspectiva de resistência à corrosão, é praticamente consensual que os intermetálicos mais importantes são a fase S (Al_2CuMg) e as partículas AlCuFeMn , estas com composição variada.

No que diz respeito ao comportamento de corrosão da fase S, devido à presença do Mg, estas partículas são inicialmente anódicas em relação à matriz, porém, a rápida oxidação do Mg e Al contidos na partícula a transforma em um remanescente poroso rico em Cu, o que a torna catódica em relação à matriz (BLANC et al., 2003; BUCHHEIT et al., 1997). Por sua vez, as partículas AlCuFeMn são sempre catódicas em relação à matriz, servindo de local para as reações de redução (CAMPESTRINI et al., 2004).

As principais reações de redução associadas à corrosão do alumínio em solução aquosa aerada (incluindo exposição atmosférica) envolvem a redução da H_2O , H^+ e do O_2 de modo simultâneo ou individual, dependendo do pH do eletrólito. Porém, qualquer(qualsquer) que seja(m) a(s) reação(ões) predominante(s), ocorre aumento local do pH, resultando na corrosão do alumínio, independentemente de o metal atuar como catodo ou anodo no par galvânico formado com os intermetálicos. Quando a matriz de alumínio atua como catodo (tipicamente nos instantes iniciais da corrosão associada à fase S), o aumento local do pH sobre a matriz leva à dissolução da camada de óxido e exposição do metal (o óxido de alumínio é anfótero, como mostra o diagrama de Pourbaix para este metal (POURBAIX, 1974)); o contato com o meio aquoso leva ao desenvolvimento de uma nova camada de óxido, que novamente

é dissolvida pelo elevado pH, este processo continua até a partícula remanescente se tornar suficientemente enriquecida em cobre, quando então o metal passa a funcionar como anodo do par (BOAG et al., 2009). Quando a partícula intermetálica atua como catodo, o mecanismo de corrosão do alumínio é eletroquímico, e é facilitado pela natureza mais defeituosa da película passiva nas proximidades da partícula (ZHU e VAN OOIJ, 2003), porém, é lícita a hipótese de que a película passiva também pode ser dissolvida/desestabilizada nas proximidades do intermetálico devido ao aumento local do pH sobre o intermetálico, além da acidificação da região anódica devido a processos de hidrólise (ARAÚJO et al., 2020).

Em intermetálicos isolados, ou então com pequenas dimensões, a corrosão leva ao destacamento da partícula quando estas são catódicas, em consequência da corrosão da matriz em seu entorno, ou então à sua dissolução quando estas são inicialmente anódicas, posto que o remanescente catódico rico em cobre, por ser poroso, termina se redistribuindo por processos mecânicos na região próxima à cavidade formada (BOAG et al., 2009). Geralmente, nestes casos, as cavidades tendem a ser rasas e não apresentam riscos para a funcionalidade da estrutura. De um modo geral, a corrosão do alumínio é agravada/acelerada na presença de cloretos, devido à conhecida ação desestabilizadora destes íons em relação à camada passiva, e/ou quando os intermetálicos se encontram agrupados. Neste último caso, a corrosão localizada pode se aprofundar, dando origem a um pite estável, que, em muitos casos, tende a se propagar pelos contornos de grão, que são tipicamente mais reativos nas ligas de alumínio de elevada resistência mecânica, levando ao aprofundamento do pite auxiliado pela corrosão intergranular, como demonstrado por Zhuo et al. (2012).

3.3. Cladeamento das Ligas de Alumínio

Com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão das ligas de alumínio, um dos processos mais utilizados na indústria aeronáutica é o cladeamento (PETROYIANNIS et al., 2005). Este consiste na colaminação da liga de alumínio com folhas finas de outra liga mais resistente à corrosão ou de alumínio comercialmente puro, o qual apresenta menor quantidade de impurezas. Neste último caso, a chapa é denominada Alclad, para indicar que esta se encontra recoberta por uma finíssima camada de alumínio puro em ambos os lados (HANGAR MMA, 2017). A cobertura de alumínio puro fornece uma proteção dupla para a matriz, inicialmente, propicia

proteção do tipo barreira ao evitar o contato direto da liga com agentes corrosivos, adicionalmente, também protege o núcleo eletroliticamente por proteção galvânica, quando ocorrem falhas no recobrimento. Sendo menos nobre, o alumínio comercialmente puro da camada clad protege catodicamente a matriz em regiões expostas por descontinuidades causadas por arranhões ou outras formas de abrasão (GARCÍA RUEDA et al., 2022).

Os elementos mais comumente encontrados como impurezas no alumínio comercialmente puro utilizado nas chapas Alclad são: ferro (Fe) e silício (Si) (CAMPESTRINI, 2001; REBOUL e BAROUX, 2011), em maior ou menor quantidade, dependendo do nível de pureza do material. Brown et al. (1993) confirmaram que até mesmo em amostras de alumínio com grau de pureza 99,99%, é possível perceber a presença de heterogeneidades na superfície. Pequenas quantidades de impurezas, como Fe e Si, formam soluções sólidas, ou seja, estão distribuídos de maneira uniforme dentro da matriz, mas também estão segregadas nos contornos de grão e formam partículas intermetálicas Fe-Si (BROWN et al., 1993; SHIMIZU et al., 1998). Estas heterogeneidades interceptam a superfície e desempenham papel crucial na nucleação de pites (SHIMIZU et al. 1998; CAMPESTRINI et al., 2001b). Portanto, mesmo considerando a diminuição da reatividade superficial, ao se aplicar a camada clad é importante desenvolver métodos que promovam a proteção da liga de alumínio contra a corrosão, principalmente se tratando de uma aplicação na indústria aeronáutica, na qual a segurança é um fator de máxima relevância.

3.4. Anodização do Alumínio

A indústria aeroespacial coloca uma alta demanda nos revestimentos usados para pintar ou repintar a frota de aeronaves existente. Cada veículo conta com diversas camadas de revestimentos para proporcionar melhor adesão, proteção contra o meio ambiente e corrosão, estética visual e outras funções especializadas (CAMPESTRINI et al., 2004; PETROYIANNIS et al., 2005). Um sistema de revestimento típico é composto por três camadas individuais. A primeira camada, um revestimento de conversão, é o produto do pré-tratamento do substrato. A camada de conversão é geralmente uma camada inorgânica muito fina que fornece proteção contra corrosão e melhor adesão entre o substrato e o primer, que é a segunda

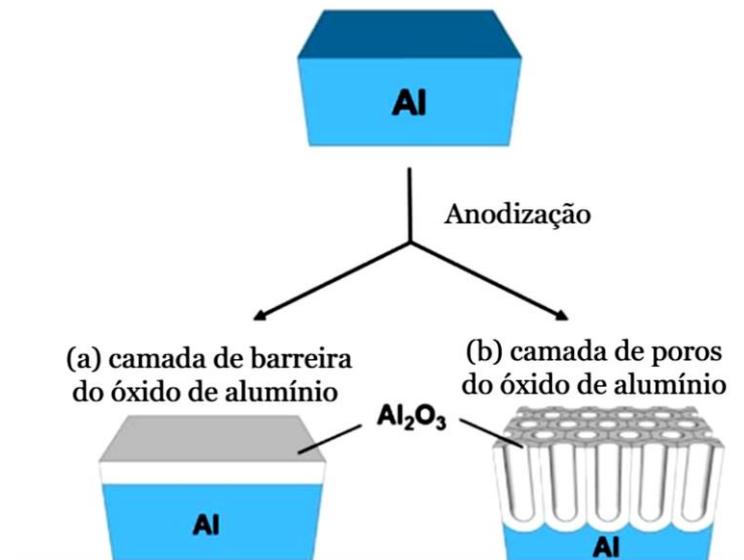
camada do sistema de revestimento. O primer fornece funções semelhantes ao revestimento de conversão, mas é composto por uma matriz de resina orgânica pigmentada, sendo o principal fornecedor de proteção contra a corrosão. Formulações típicas consistem em pigmentos cromados e não cromados envoltos em uma resina epóxi (VAN DEN BRAND et al., 2004; ALI et al., 2014). Por fim, é aplicado um top coat que serve como a principal barreira contra influências ambientais, como climas extremos e raios ultravioletas, fornecendo também à aeronave decoração e camuflagem. Uma camada superior típica é formulada usando uma resina de poliuretano (TWITE e BIERWAGEN, 1998; ALI et al., 2014).

Diversos tratamentos contra a corrosão de metais utilizam compostos químicos à base de cromatos, sendo empregados em vários processos industriais, como a anodização de superfícies de alumínio, cromatização de aço galvanizado, passivação de metais, dentre outros. Até o momento, essas camadas são formuladas com compostos inibidores de corrosão que contêm cromo hexavalente (ABRAHAMI, 2016). A utilização do cromo hexavalente, ou cromato, é atualmente a maneira mais eficaz de inibir a corrosão das ligas de alumínio (HASSANNEJAD et al., 2017; WANG et al. 2017). No entanto, apesar da elevada eficiência, os compostos contendo cromo hexavalente apresentam toxicidade elevada, sendo considerados mutagênicos e carcinogênicos, além de causarem graves danos ambientais (FERREIRA, 2002; SALNIKOW e ZHITKOVICH, 2008). Desta forma, a busca por métodos alternativos capazes de substituir o uso desse composto é extremamente importante.

A anodização consiste em um processo eletroquímico de espessamento da camada de óxido, e que é realizado com o intuito de melhorar o desempenho das ligas de alumínio em termos de dureza, resistência ao desgaste e, principalmente, resistência à corrosão (LEE e PARK, 2014; THOMPSON et al., 1999). Sendo assim, a anodização tem sido um processo muito utilizado pela indústria aeronáutica há décadas (GARCÍA-RUBIO et al., 2010). Esta tecnologia permite a formação de uma camada de óxido na superfície do alumínio, cuja espessura e microestrutura podem ser ajustadas por parâmetros como temperatura, composição do banho, condições hidrodinâmicas, tensão aplicada, tempo do procedimento e natureza do eletrólito (LE COZ et al. 2010; GUADAGNIN, 2017). Se a anodização for realizada em eletrólito ácido, a camada de óxido se organiza assumindo uma estrutura porosa regular com uma camada barreira interna (dezenas de nm de espessura) e uma camada porosa

externa (com espessura de alguns μm) constituída de células aproximadamente hexagonais com um poro central que se desenvolve até os limites da camada barreira. Para aumentar ainda mais a resistência à corrosão fornecida pela camada barreira, os poros podem ser selados por um simples processo de hidratação em água fervente. Quando o filme de óxido é totalmente insolúvel no eletrólito utilizado para anodização (tipicamente em pH próximo à neutralidade), a camada formada será do tipo barreira (DI FRANCO et al., 2018; SAENZ DE MIERA et al., 2008; FIORE et al., 2021). A Figura 3.1 ilustra os dois tipos principais de óxido formados pelo processo de anodização.

Figura 3.1 - Camadas de óxido obtidas na anodização do alumínio: barreira (a) e porosa (b).



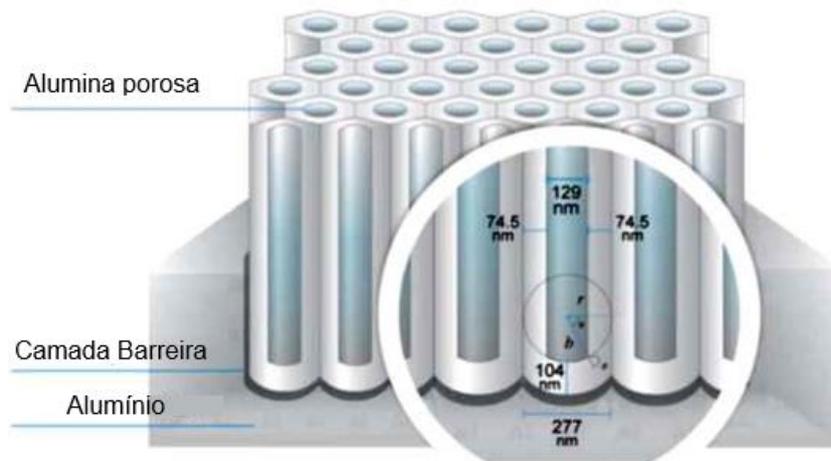
Fonte: Adaptado de LEE e PARK (2014).

O filme anodizado poroso, de interesse para o presente trabalho, é caracterizado por uma estrutura dupla, composta por uma fina camada barreira em contato com o substrato e uma camada externa porosa e mais espessa. A espessura da camada porosa é proporcional à carga total envolvida na oxidação eletroquímica, que é determinada pela densidade de corrente aplicada na anodização e pelo tempo, sendo também fortemente influenciada pela intensidade de sua dissolução no banho de anodização. Esta camada possui uma estrutura em células colunares e de bordas hexagonais, cada uma possuindo um poro central, assemelhando-se a favos de mel (LEE e PARK, 2014; THOMPSON et al., 1999). Assim, a microestrutura da camada porosa é caracterizada pela ocorrência de nanoporos paralelos, e que se desenvolvem perpendicularmente ao substrato até atingir a camada barreira (LE COZ

et al., 2010; LEE e PARK, 2014). No que concerne à camada barreira, o principal fator que determina a espessura é a tensão aplicada durante a anodização, com pequenas variações associadas às condições do processo. De modo geral, a camada barreira previne o contato físico direto entre o eletrólito e o substrato, aumentando assim a resistência à corrosão do alumínio (GARCIA-VERGARA et al., 2007). De um modo sucinto, o desenvolvimento da camada anodizada reflete a quantidade de corrente proveniente da oxidação dos átomos de Al na interface metal/óxido, para formar novos íons Al^{3+} , e a interação de íons O^{2-} e OH^- , derivados do eletrólito, na interface óxido/eletrólito, sendo também dependente da taxa de dissolução do óxido no banho de anodização (GARCIA-VERGARA et al., 2006; ZHU et. al., 2009)

A Figura 3.2 reproduz o modelo para a camada porosa como proposto por O'Sullivan e Wood (1968), no qual ficam evidenciadas as dimensões nanométricas associadas a todos os parâmetros que definem a geometria dos poros.

Figura 3.2 - Esquema representando a estrutura porosa da camada de óxido do alumínio anodizado de acordo com as escalas determinadas por O'Sullivan e Wood (1968).



Fonte: Adaptado de RUNGE (2018).

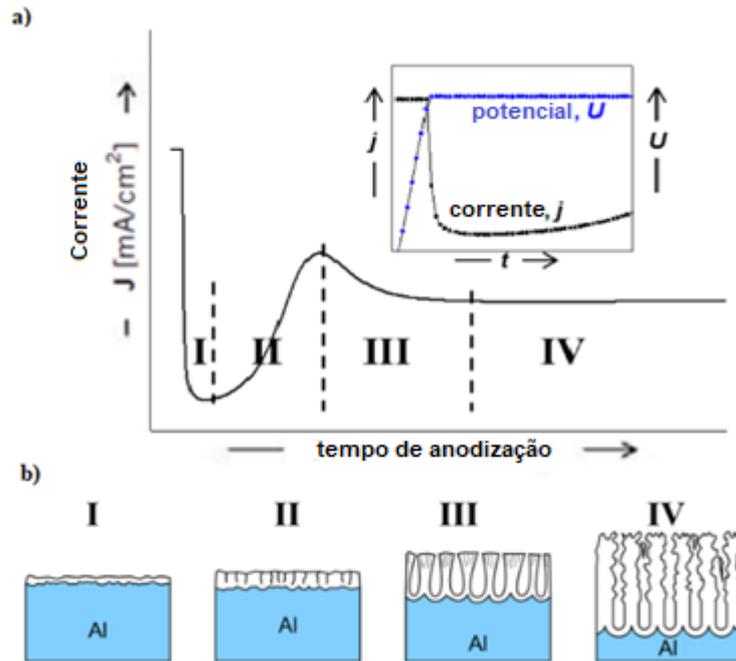
Embora o processo de anodização de alumínio seja bastante difundido e proporcione excelentes resultados na produção de camadas de óxido altamente ordenadas, os fatores físicos que controlam o ordenamento dos poros durante o crescimento do óxido ainda precisam ser estudados, assim como a maneira como as características superficiais e microestrutura do alumínio afetam o ordenamento dos poros (SULKA, 2008). Segundo Aerts e equipe, quando o potencial é mantido constante e o eletrólito em maior temperatura (35 – 55 °C), a agressividade do eletrólito aumenta e, conseqüentemente, maior será a dissolução da camada anódica, aumentando o diâmetro dos poros (AERTS et al., 2007). Sulka e equipe, corroborando

o proposto por Aerts, indicaram uma redução no diâmetro dos poros em menores temperaturas de anodização em ácido sulfúrico (SULKA e PARKOŁA, 2007). Em geral, o diâmetro do poro é maior próximo à superfície do filme de óxido em relação ao fundo do poro, principalmente quando a anodização se dá a temperaturas elevadas e/ou por maiores períodos de tempo. Pode-se atribuir esse fato à dissolução química do óxido das paredes dos poros pelo eletrólito ácido (SULKA e PARKOŁA, 2007).

Quando um potencial anódico constante é aplicado para o crescimento de alumina porosa, o desenvolvimento da camada anódica pode ser dividido em 4 etapas, que estão esquematizadas na Figura 3.3. Primeiramente, uma fina camada compacta de óxido barreira começa a se desenvolver sobre a superfície do alumínio, o recobrimento da superfície com este óxido e o seu espessamento resultam em um aumento da resistência em série do circuito de anodização, provocando uma rápida queda na densidade de corrente, que atinge um valor mínimo quando a espessura ou a resistência da camada barreira atinge um determinado valor (LEE e PARK, 2014; WEI e SHIH, 2007). Esta sequência de fenômenos ocorre durante o estágio I indicado na Figura 3.3. O avanço da anodização resulta na nucleação de caminhos individuais através da camada barreira, que serão os precursores dos poros. Conseqüentemente, ocorre novo aumento da densidade de corrente, indicando a diminuição da resistência da camada barreira devido à formação destes caminhos condutores (estágio II) (LEE e PARK, 2014). O estágio III é caracterizado por nova queda na densidade de corrente, e corresponde ao período inicial de crescimento dos poros estáveis a partir dos poros nucleados no estágio II, visto que vários dos poros anteriormente nucleados não se tornarão estáveis; a queda gradual no número de caminhos condutores associada ao fato de que novos poros não são nucleados a partir da camada barreira com espessura aproximadamente constante são responsáveis pela queda na densidade de corrente (LEE e PARK, 2014). Finalmente, atinge-se o estado estacionário para o crescimento da alumina porosa (estágio IV), onde a camada porosa aumenta progressivamente de espessura e a densidade de corrente se mantém praticamente constante até o final do processo de anodização (LEE e PARK, 2014; WEI e SHIH, 2007). Este último estágio é caracterizado por um equilíbrio entre o crescimento do filme de óxido na interface metal-filme e a dissolução assistida pelo campo elétrico na interface fundo do poro-eletrólito resultando no crescimento da camada porosa (AERTS et al., 2007). Além disso, espécies livres presentes no

eletrólito são adsorvidas na interface fundo do poro-eletrólito e incorporadas na composição da camada anódica (THOMPSON, 1997).

Figura 3.3 - Diagrama ilustrativo da variação da densidade de corrente durante o crescimento da camada de óxido de alumínio anodizado em condições potencioestáticas (a) e ilustrações da estrutura da camada de óxido correspondente a cada um dos estágios de formação indicados (b).



Fonte: Adaptado de LEE e PARK (2014).

Quando a formação da camada anódica porosa ocorre sobre o alumínio puro ou comercialmente puro, ela apresenta uma estrutura colunar regular (GARCÍA RUEDA et al., 2022). Contudo, quando o substrato é uma liga de alumínio com microestrutura complexa, como as das séries 2XXX e 7XXX, a morfologia da camada é afetada. A inclusão de partículas metálicas ou oxidadas na estrutura do óxido desencadeia a liberação de oxigênio (reação anódica de evolução do oxigênio) durante o crescimento da camada, formando bolhas que estouram após atingir determinada pressão, e as diferenças entre as taxas de oxidação da matriz e das partículas de endurecimento e intermetálicos resultam no desenvolvimento de uma camada de óxido com maior propensão a defeitos. Entretanto, independentemente do substrato, a camada anódica deve ser protegida para garantir um desempenho anticorrosivo eficaz (DE SOUSA ARAUJO et al., 2022).

A anodização em ácido crômico é uma referência na indústria aeroespacial devido à sua capacidade de proteção contra a corrosão combinada com o baixo impacto na resistência à fadiga das peças, além de possuir uma base excelente para

aplicação de pinturas (ABRAHAMI et al., 2017). A estrutura irregular, distorcida e compacta do óxido formado em ácido crômico faz com que as camadas anodizadas nesse eletrólito apresentem alta resistência à corrosão (KENDIG et al., 2001; ZHAO et al., 2001). A alta eficiência na proteção contra a corrosão proporcionada pelas camadas anodizadas obtidas em banhos de ácido crômico também está associada com certa quantidade de Cr(VI) que é incorporada à camada de óxido. Estes íons podem ser reduzidos quando o substrato de alumínio se tornar exposto em decorrência de defeitos ou falhas na camada de óxido ou então em consequência do próprio processo corrosivo, regenerando o filme protetor (KLOET, 2003).

Embora consolidada e eficiente como metodologia para a proteção contra a corrosão em diferentes ramos da ciência de tratamentos de superfície, a utilização de procedimentos que contém íons cromatos é extremamente agressiva à saúde humana e ao meio ambiente, e seu uso já está sendo banido de diversos ramos industriais, muito embora, devido aos elevados requisitos de segurança, esta aplicação ainda seja permitida na indústria aeroespacial. Assim, eletrólitos livres de cromo e ecologicamente corretos têm sido propostos na literatura para anodização de ligas de alumínio. Dentre eles, um dos mais promissores é o TSA utilizado com sucesso para anodização da liga de alumínio AA2024 e empregada no presente estudo (BOISIER et al., 2008 ; CURIONI et al., 2009; CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO, 2017; WANG et al., 2019; RAMIREZ et al., 2019; PRADA RAMIREZ et al., 2022).

Boisier et al. (2008) investigaram o efeito do ácido tartárico na morfologia do filme anódico e na resistência à corrosão da liga AA2024. O tratamento com anodização foi realizado em eletrólito de ácido sulfúrico diluído com ou sem adição de ácido tartárico, com posterior selagem hidrotérmica do corpo de prova. Demonstrou-se que a vedação e as propriedades da camada de barreira foram maiores quando a selagem foi realizada em corpos de prova anodizados na presença de ácido tartárico. O estudo concluiu que as camadas anodizadas em TSA apresentaram resistência à corrosão superior àquelas produzidas em ácido sulfúrico devido à maior compactação da camada porosa e a maior resistência da camada barreira (BOISIER et al., 2008).

Curioni et al. (2009) adicionaram o ácido tartárico ao banho de anodização de ácido sulfúrico. Eles observaram que o procedimento não causa modificações significativas nas propriedades elétricas ou na morfologia da camada porosa, uma vez que se trata de um ácido fraco, que não é agressivo ao filme de óxido, e sugeriram

que as espécies derivadas do ácido tartárico não são significativamente incorporadas no óxido durante a anodização. Eles também constataram que o ácido tartárico diminui a taxa de dissolução do óxido anódico no ambiente ácido. Os autores propuseram que o efeito benéfico sobre o desempenho anticorrosivo associado à adição de ácido tartárico está relacionado a uma quantidade residual de íons tartarato que permanece no interior dos poros após anodização e que age como tamponante durante os processos de corrosão (CURIONI et al., 2009).

Ramirez et al. (2019) e Prada Ramirez et al. (2022) investigaram a anodização, respectivamente, da liga AA2024-T3 Clad e da AA2024-T3, ambos em banho de TSA seguido de pós-tratamento com íons de Ce. Através da comparação entre os resultados obtidos nos dois trabalhos, observa-se que a presença das partículas intermetálicas interferiu nas propriedades da camada anódica, com a presença de defeitos e com a diminuição da sua espessura, além de reduzir drasticamente a resistência local à corrosão da liga.

3.5. Estratégias para melhorar a resistência à corrosão da liga anodizada

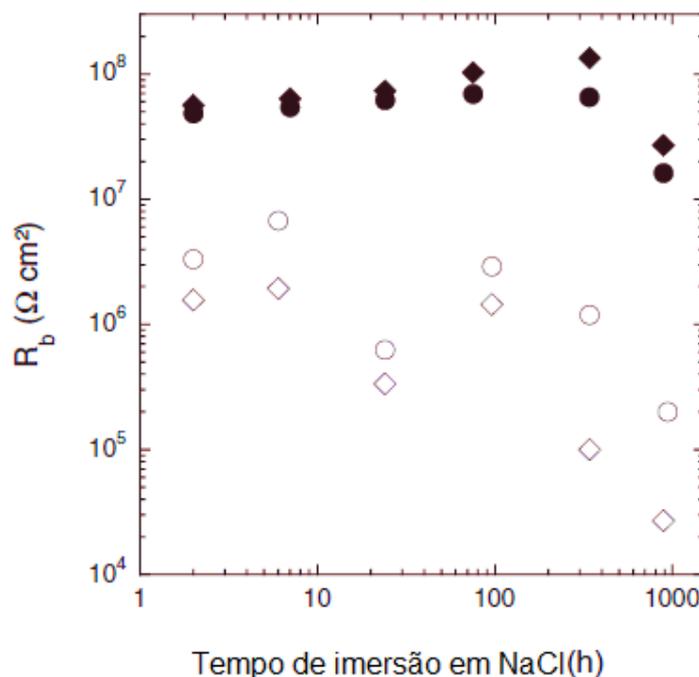
Contrariamente às camadas anodizadas em banho contendo cromatos, as camadas produzidas nos banhos alternativos não apresentam propriedades de proteção ativa, reduzindo sua durabilidade principalmente em ambientes agressivos, deste modo, uma vez estabelecido um defeito este tende a se propagar (GUADAGNIN, 2017). Portanto, para várias aplicações industriais, a camada porosa deve ser selada e/ou pintada para manter ou melhorar suas propriedades (LÓPEZ et al., 2006).

Visando melhorar a resistência contra a corrosão, diferentes aplicações de pós-tratamento para camadas anodizadas de ligas de alumínio têm sido estudadas (BOISIER et al., 2008; CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2017; PRADA RAMIREZ et al., 2022; PRADA RAMIREZ et al., 2023).

Boisier et al. (2008) utilizaram a selagem hidrotérmica para conferir proteção para a liga AA2024 anodizada em TSA e em ácido sulfúrico diluído (DSA). O processo foi realizado em água destilada fervente por diferentes períodos, variando de 30 segundos a 60 minutos. A análise por EIS foi usada para avaliar a evolução da estrutura dos poros durante o processo de selagem. Os diagramas apresentaram

comportamentos semelhantes para as condições analisadas, e foram ajustados com circuito equivalente composto por duas constantes de tempo, atribuídas, respectivamente, à resposta da camada porosa em paralelo com a resistência dos poros e à camada barreira. Os resultados dos ajustes revelaram que a resistência à corrosão do filme anodizado em TSA e selado em água é superior à do filme selado na camada obtida por anodização em DSA (Figura 3.4), o que está associado principalmente à maior compactação da camada porosa e à maior resistência da camada de barreira selada hidrotermicamente. Os autores observaram que a presença de ácido tartárico resulta na formação de filmes anódicos com porosidade inferior aos produzidos pela anodização DSA. Os resultados também mostraram que a qualidade da selagem e a resistência dos poros melhoraram com o aumento do tempo de selagem.

Figura 3.4 - Valores de resistência da camada barreira obtidos por ajuste dos diagramas com circuito equivalente para os filmes anódicos formados em DSA após dois tempos de selagem: (\diamond) 20 min e (\circ) 30 min e para os filmes anódicos formados em TSA após dois tempos de selagem (\blacklozenge) 20 min e (\bullet) 30 min quando imersos em solução de NaCl 0,5 M (840h).



Fonte: Boisier et al. (2008).

Estudos foram desenvolvidos recentemente sobre o uso de revestimentos sol-gel como selagem para camadas produzidas por anodização (CAPELOSSI et al. 2014 ; COSTENARO et al. 2017 ; PRADA RAMIREZ et al., 2023). Capelossi et al. (2014) utilizaram a liga AA2024 Clad, Prada Ramirez et al. (2023) utilizaram a liga

AA2024 e Costenaro et al. (2017) utilizaram a liga AA2524. Os três estudos realizaram a anodização de suas ligas em banho de TSA e o processo de formação do filme se deu pelo método *dip-coating*, com imersão na solução de hidrólise por 2 min e posterior cura em estufa a 150 °C. Os resultados demonstraram que a deposição do revestimento sol-gel permitiu um recobrimento uniforme da superfície, obstruindo as entradas dos poros e preenchendo-os. O comportamento frente à corrosão em NaCl, avaliado por EIS e circuitos equivalentes, revelou uma maior proteção do sistema com o revestimento sol-gel por ter dificultado o acesso dos íons agressivos à camada de barreira (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2017; PRADA RAMIREZ et al., 2023).

Os tratamentos de conversão com camadas de cério também são uma alternativa investigada visando a substituição de tratamentos com cromo hexavalente (XINGWEN et al. 2001; PRADA RAMIREZ et al., 2022). A literatura afirma que o cério atua mais precisamente como inibidor catódico, dificultando a reação de redução do oxigênio (BETHENCOURT et al., 1998; CAMPESTRINI et al., 2004). Uma importante característica da camada composta por óxido de cério hidratado ($\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) depositada sobre metal é a autorreparação (*self-healing*). Este processo pode ser atribuído, segundo a literatura (BUCHHEIT et al., 2002), à conversão de Ce^{3+} em íons $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, que sofrem redução em contato com a camada de óxido de alumínio, precipitando na forma de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, provavelmente em conjunto com $\text{Al}(\text{OH})_3$, selando ou fechando as falhas e defeitos da camada, inibindo assim a continuidade da oxidação do metal de modo similar às camadas de conversão de cromatos.

Assim, um protocolo promissor para proteção ativa contra corrosão usando revestimentos é o que integra um processo de duas etapas, em que a primeira etapa inclui o inibidor de corrosão em íntimo contato com o substrato metálico, e a segunda etapa, um revestimento híbrido sol-gel. Prada Ramirez et al (2023) estudaram o efeito de uma etapa intermediária de pós-tratamento, consistindo na imersão em uma solução contendo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e H_2O_2 a 50 °C por 2 min, sobre a resistência à corrosão da liga AA2024 anodizada em TSA e selada com um revestimento híbrido sol-gel. Os ensaios de EIS revelaram que a resistência à corrosão para a amostra pós-tratada com Ce e depois revestida com a camada híbrida sol-gel supera a da amostra revestida apenas com a camada sol-gel. Os autores observaram que isso pode ser atribuído a uma maior estabilidade da camada de sol-gel para a amostra com a

presença de Ce. As análises de caracterização mostraram que as nanopartículas de Ce precipitam nas paredes e no fundo dos poros, bem como nas regiões defeituosas da camada anodizada caracterizada por partículas ricas em Cu. Essas análises também revelaram a percolação da solução híbrida dentro dos poros e em locais nanodefeituosos dentro da microestrutura da camada de óxido. Portanto, um efeito sinérgico foi evidenciado para a proteção contra corrosão do protocolo proposto mesmo em nanoescala, sendo responsável pela melhor resistência à corrosão da amostra anodizada pós-tratada com Ce. Os autores observaram que o Ce pode promover quimicamente o maior grau de policondensação da camada de revestimento.

Nos trabalhos desenvolvidos por Prada Ramirez et al. (2022) e Prada Ramirez et al. (2023) foi verificada propriedade inibidora de corrosão dos íons Ce em relação à corrosão do Al anodizado. Assim, a análise por MEV-EDS da superfície de amostra anodizada e pós-tratada com Ce, após a realização dos ensaios de EIS, mostrou a presença de Ce nas proximidades das regiões corroídas, havendo a precipitação de oxi-hidróxidos nas regiões ricas em cobre, que, durante o processo de corrosão funcionam como sítios catódicos (PRADA RAMIREZ et al., 2022). Por sua vez, para o sistema no qual a liga anodizada foi pós-tratada com Ce e depois recoberta com o revestimento híbrido, além da precipitação de Ce nas regiões catódicas durante o processo de corrosão, Prada Ramirez et al. (2023) também verificaram comportamento de autorreparação (*self-healing*) através de medidas eletroquímicas locais. Porém, nestes trabalhos a substância com propriedades inibidoras foi adicionada após o processo de anodização, através de um tratamento de conversão, sendo este enfoque diferente daquele que foi empregado no presente trabalho, onde o inibidor foi adicionado diretamente ao banho de anodização.

3.5.1. Adição de modificantes ao banho de anodização

Há várias décadas os inibidores de corrosão para o alumínio e suas ligas têm sido os cromatos, com grandes vantagens em termos de custo-benefício e também apresentando grande efetividade. Entretanto, como já destacado anteriormente, o Cr no estado de oxidação 6+ é altamente tóxico e carcinogênico, havendo grande interesse em substituí-lo (CURIONI et al., 2009). No presente trabalho foi estudada a

utilização de íons molibdato, permanganato e cério(III) como alternativas de inibidores, os quais foram adicionados diretamente ao banho de anodização em TSA. Como será detalhado a seguir, estes inibidores já têm sido estudados como aditivos em banhos de anodização.

O molibdato de sódio é um dos mais versáteis inibidores de corrosão, capaz de controlar a taxa de corrosão de diferentes metais e ligas em uma variedade de ambientes corrosivos. Os molibdatos têm sido testados extensivamente como possíveis substitutos de cromatos devido ao seu poder oxidante e estabilidade de seus produtos de redução, que formam uma camada passivadora, promovendo a formação de filmes de óxidos protetores na superfície do metal. Estes filmes previnem o transporte de ânions agressivos para a superfície, e também a saída de cátions metálicos para a solução (AZAMBUJA et al., 2003; SAREMI et al., 2006).

Mourtalier et al. (2003) investigaram o efeito da adição de íons molibdato ao banho de anodização sobre a resistência à corrosão da liga AA2024 anodizada em banho de ácido sulfúrico. Os autores reportaram aumento moderado da resistência à corrosão quando o inibidor foi adicionado em quantidades inferiores a 0,1M, porém um aumento significativo quando este foi adicionado em quantidades entre 0,1 e 0,5M. No que se refere ao crescimento da camada de anodização, as medições voltamétricas (curvas de densidade de corrente-tensão) mostraram que este foi prejudicado quando o molibdato foi adicionado em concentrações inferiores a 0,1M e promovido na presença de concentrações superiores a 0,1M. Assim, a baixa adição de molibdato dificulta a formação do filme. Ao contrário, quando a concentração é igual ou superior a 0,1M, a curva de densidade de corrente-tensão mostra uma melhora na formação do filme (MOURTALIER et al., 2003).

García-Rubio et al. (2009) apresentaram estudo sobre a influência da adição de íons de molibdato ao banho de anodização TSA da liga de alumínio AA2024-T3 anodizada em uma planta industrial. Os autores observaram que a condutividade do banho de TSA na presença de íons molibdato diminuiu e, conseqüentemente, a espessura da camada anódica também foi reduzida. Os resultados mostraram que a morfologia da camada porosa foi pouco influenciada pela adição do sal de molibdato. Também foi verificado que a composição química da camada anódica foi semelhante nos banhos sem e com molibdato, no entanto, a adição de molibdato no banho de anodização resultou em resíduos de molibdato no interior dos poros, que melhorou a

resistência à corrosão determinada por EIS, e que foi confirmada por testes de névoa salina (GARCÍA-RUBIO et al., 2009).

O permanganato é um oxidante não tóxico e tem semelhanças físicas e químicas com o cromo hexavalente, ambos os elementos formam ânions solúveis de alto número de oxidação que sofrem redução para produtos insolúveis que poderiam fornecer filmes protetores (YOGANANDAN et al., 2016); DANILIDIS et al., 2007). Mourtalier et al. (2005) investigaram o desempenho de uma liga AA2024 anodizada em um banho misto de ácido sulfúrico com íons de permanganato ou molibdato para melhorar a resistência à corrosão. A morfologia dos filmes anódicos mostrou que a presença de íons molibdato modificou muito pouco a superfície da amostra, e os resultados dos ensaios de EIS revelaram que resistência à corrosão permaneceu próxima àquela determinada para as amostras anodizadas em ácido sulfúrico sem aditivos. Ao contrário, a adição de permanganato alterou a morfologia, resultando em redução de porosidade e aumento da espessura das camadas porosa e barreira. Conseqüentemente, as camadas anódicas obtidas a partir de banhos contendo este último íon apresentaram o melhor desempenho de corrosão.

Mohammadi et al. (2013) adicionaram o permanganato de potássio (0,05 M) ao banho de ácido sulfúrico para anodizar a liga AA2024. Os autores observaram que a adição do inibidor não afeta fortemente a morfologia da camada anodizada, apenas reduz o tamanho dos poros, resultando em uma estrutura mais compacta. A caracterização por EDS detectou a incorporação de Mn na camada, sendo que os teores do elemento aumentaram com a concentração no banho de anodização. Para avaliar o desempenho de resistência à corrosão, foram realizados ensaios de EIS e polarização. Os resultados mostraram que a presença de íons permanganato durante a anodização resulta em melhor resistência à corrosão dos revestimentos. Os ajustes de circuito realizados com os resultados de EIS mostraram que a presença do inibidor aumentou a espessura e a resistência da camada barreira. Os autores sugeriram que o aumento da resistência à corrosão está relacionado à restrição do movimento dos íons cloreto para a camada anódica, em razão da estrutura morfológica mais compacta, menos porosa e mais espessa da camada anodizada (MOHAMMADI et al., 2013).

Li et al (2010) compararam o efeito da adição de sais de terras raras (Ce e Nd) na resistência à corrosão de camadas de anodização produzidas no alumínio

comercialmente puro em banho de ácido sulfúrico + glicerol + ácido oxálico. Os autores reportaram que a adição dos inibidores diminuiu o diâmetro dos poros, tornou o filme mais compacto e provocou aumento nas espessuras das camadas porosa e barreira. No que concerne à resistência à corrosão, foi verificado melhora no desempenho na seguinte ordem: Ce+Nd > Ce > Nd (LI et al., 2010). No trabalho realizado por Curioni et al. (2012), os autores reportam que, para a liga de alumínio AA2024-T3, a adição de nitrato de cério ao banho de ácido sulfúrico não afetou significativamente as propriedades da camada anodizada. Como os íons de Ce são carregados positivamente, não são atraídos pelo campo elétrico na base dos poros para serem incorporados à camada de óxido. Por sua vez, a adição do inibidor a um banho de anodização de TSA foi mais benéfica para a resistência à corrosão, esse efeito pode acontecer porque o ácido tartárico atua em regiões anódicas enquanto que o cério atua em regiões catódicas. Embora os derivados de cério não tenham sido revelados no óxido em quantidades significativas, é possível que o ácido tartárico e os íons de cério formem complexos que, em geral, possam ter carga negativa. Se isso ocorrer, durante a anodização, tais complexos podem ser atraídos para a base dos poros pelo campo elétrico e, mesmo que em quantidades mínimas, fornecer alguma inibição ativa (CURIONI et al., 2012).

Del Olmo et al. (2021) adicionaram diferentes concentrações de íons de Ce ao banho de anodização em ácido sulfúrico para a liga AA2024. Os autores notaram que, durante a anodização, a presença de Ce aumentou a condutividade do eletrólito e, conseqüentemente, a densidade de corrente no processo. Nas micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Transmissão, as amostras na ausência de Ce apresentaram poros desordenados, enquanto que na presença de Ce, as amostras apresentaram poros mais verticais e alinhados. Os ensaios de Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford indicaram a incorporação de Ce na camada anódica. A caracterização eletroquímica foi realizada através dos ensaios de EIS. Os resultados mostraram que as amostras anodizadas na presença do inibidor apresentaram melhor comportamento, com valores de módulo de impedância mais elevados em baixa frequência (10^{-2} Hz), após 1 hora de imersão em solução de NaCl (3,5% m/m). Após 28 dias de imersão, todos os corpos de prova apresentaram diminuição do módulo de impedância em baixa frequência associada à perda parcial do efeito barreira do filme anódico. De qualquer forma, as amostras anodizadas na presença dos íons Ce

apresentam melhor resistência à corrosão que as amostras anodizadas apenas em ácido sulfúrico.

3.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para o estudo do alumínio anodizado

A EIS é uma excelente ferramenta para avaliação do desempenho de superfícies, interfaces, substratos metálicos e revestimentos, possibilitando obter informações sobre o processo de corrosão, adsorção de espécies, processos de difusão, e propriedades de revestimentos, como defeitos e propriedade barreira. Nos ensaios, aplica-se uma perturbação senoidal de baixa amplitude por uma larga faixa de frequências a uma amostra em estado estacionário posicionada dentro de uma célula eletroquímica. Os sinais de corrente e potencial são registrados para cada frequência e a impedância é calculada através de transformada de Fourier ou Laplace do potencial em relação à corrente. Quando a impedância é plotada em um gráfico com eixos cartesianos, obtêm-se os diagramas de Nyquist, ou diagramas no Plano Complexo. No entanto, quando os três parâmetros que caracterizam a impedância são plotados em um único gráfico (logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ) versus o logaritmo da frequência), obtêm-se o diagrama de Bode (BONORA et al., 1996).

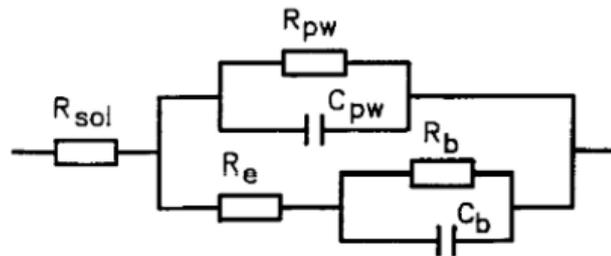
O ajuste dos diagramas de EIS com circuitos elétricos equivalentes permite separar as contribuições dos diferentes fenômenos para a resposta global da impedância, bem como detectar qualquer efeito associado ao início da corrosão (WHELAN et al., 2013). A EIS tem sido utilizada como ferramenta eficaz para obter informações detalhadas das propriedades das camadas porosas e de barreira formadas em ligas de alumínio anodizadas sob diferentes condições, bem como para obter uma compreensão da evolução do processo de corrosão desenvolvido nesses sistemas (WHELAN et al., 2013).

Através do ajuste dos resultados experimentais de EIS a circuitos elétricos equivalentes (CEEs), é possível obter informações sobre os fenômenos de interface do sistema em estudo. Segundo González et al. (1999), a EIS é capaz de detectar qualquer transformação que ocorra em toda a espessura do filme anodizado, como modificações em suas propriedades elétricas, alterações na integridade das camadas barreira e porosa, assim como o efeito de qualquer fator que possa influenciar na

vedação e envelhecimento do filme (GONZÁLEZ et al., 1999). Na literatura, verifica-se que diversos CEEs têm sido propostos visando modelar o comportamento eletroquímico avaliado por EIS do óxido de alumínio poroso sob diferentes condições.

Em 1962, Hoar e Wood avaliaram a influência da espessura da camada porosa, da temperatura e do processo de selagem nas propriedades do filme de óxido, com base na variação dos valores de resistência e capacitância em diferentes frequências. Os autores sugeriram o CEE da Figura 3.5 para filmes sem selagem, onde R_{sol} corresponde à resistência da solução, R_{pw} à resistência das paredes dos poros, C_{pw} à capacitância em paralelo com R_{pw} , R_e à resistência do eletrólito que preenche os poros – em paralelo com as paredes dos poros – e R_b e C_b são, respectivamente, a resistência e a capacitância da camada de barreira (HOAR e WOOD, 1962).

Figura 3.5 - Circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento de filmes anodizados.



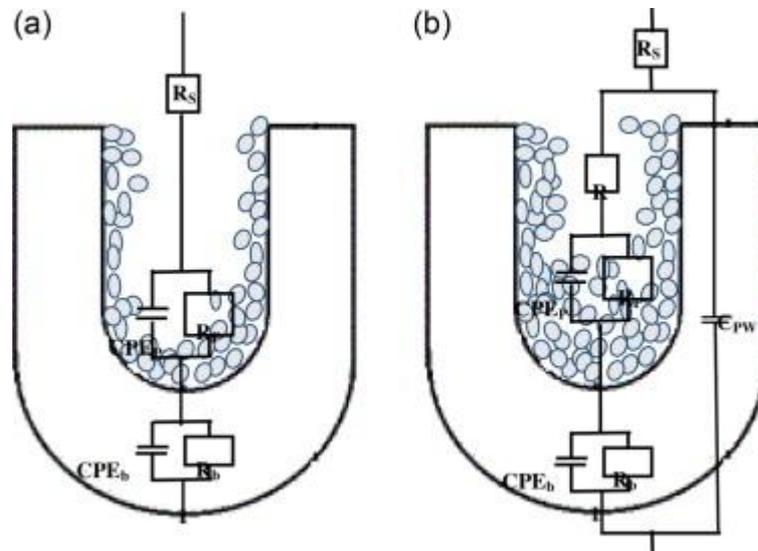
Fonte: HOAR e WOOD (1962).

Segundo os autores (HOAR e WOOD, 1962) o valor de R_{pw} é tão alto que sua inclusão na impedância não tem efeito significativo em nenhuma frequência, ou seja, a corrente passará através dos outros elementos do circuito que oferecerão menor impedância. Além disso, C_{pw} tem valor extremamente baixo (na ordem de $nF \cdot cm^{-2}$) e R_b pode ser extremamente alto, de acordo com a pureza da camada de alumina. A partir dessas observações, os autores concluíram que a partir do ajuste com CEE dos dados de EIS a resistência das paredes dos poros (R_{pw}) nunca será estimada pelo procedimento.

Vários autores utilizam modelos análogos ao CEE proposto por Hoar e Wood (1962) para ajustar diagramas de EIS adquiridos para as camadas de óxido porosas. Por exemplo, a Figura 3.6 apresenta circuitos equivalentes utilizados por Capelossi et al. (2014) para ajustar os diagramas de impedância obtidos em amostras alclad anodizadas em TSA e testadas em NaCl 0,5 M (Figura 3.7), os quais estão associados aos modelos físicos da interface. Para ambos os casos, verifica-se que os modelos

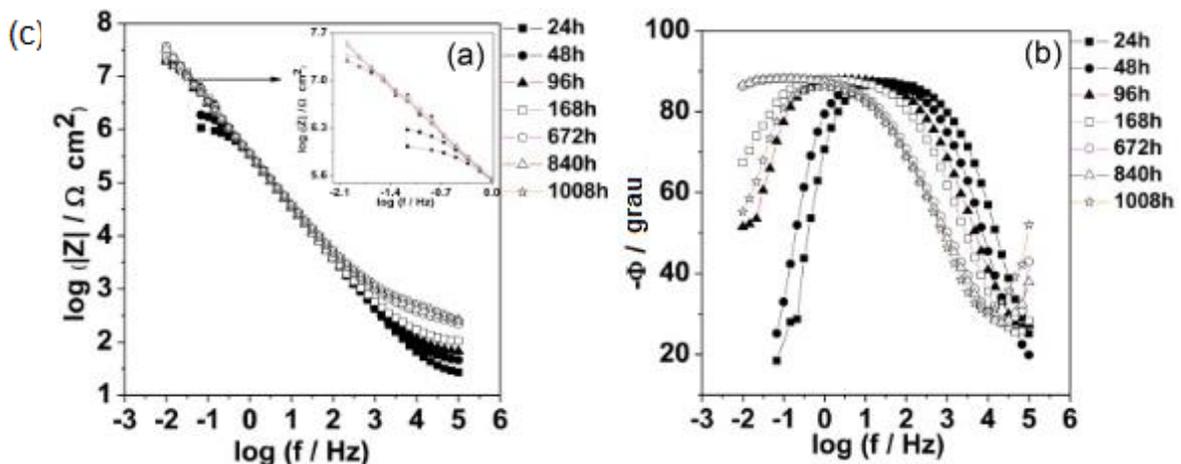
físicos correspondem a situações nas quais ocorre a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros, denominada auto selagem, porém, para diferentes intensidades de precipitação (CAPELOSSI et al., 2014). No modelo apresentado na Figura 3.6 (a), correspondente aos períodos iniciais de ensaio, considera-se a natureza aberta dos poros não selados, sem a precipitação importante de produtos de corrosão em seu interior. Assim, o valor de R_p (resistência dos poros) é baixo, e toda a corrente passa pelo caminho dos poros e pela camada barreira (CPEb//Rb), sem resposta possível da camada porosa. No circuito proposto CPEp corresponde à capacitância dos produtos de corrosão precipitados no interior dos poros e que promovem a auto selagem. Para o circuito apresentado na Figura 3.6 (b), o grande aumento da resistência no interior dos poros (R_p), resultante da precipitação da alumina, resulta em maior impedância no interior dos poros e faz com que seja necessário adicionar a capacitância da parede porosa em paralelo (C_{pw}) para melhorar a qualidade do ajuste. As Figuras 3.7 (a) e (b) apresentam os diagramas de Bode correspondentes às situações da Figura 3.6 (a) e (b). Nos períodos iniciais, apesar de, visualmente, apenas uma constante de tempo ser detectável (Figura 3.7 (b)), o circuito da Figura 3.6 (a) resultou em melhor ajuste (CAPELOSSI et al., 2014). Por sua vez, com a selagem dos poros e o aumento de R_p ocorre aumento do módulo da impedância e separação progressiva das duas constantes de tempo (Figura 3.7 (a) e (b)), levando à necessidade de adicionar o elemento C_{pw} em paralelo no circuito (Figura 3.6 (b)). Essa sequência na evolução da resposta de impedância é relativamente frequente em estudos onde ocorre a selagem dos poros (HOAR e WOOD, 1962; HITZIG et al., 1984; GONZÁLEZ et al., 1999; BOISIER et al., 2008; RAMIREZ et al., 2019), como discutido a seguir, e corresponde ao comportamento verificado no presente estudo, como será apresentado posteriormente.

Figura 3.6 - Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para ajustar os diagramas de EIS de camadas de anodização parcialmente seladas, associados ao modelo físico da interface: (a) períodos iniciais de ensaio e (b) após precipitação de grandes quantidades de produtos de corrosão no interior dos poros.



Fonte: CAPELOSSI et al. (2014).

Figura 3.7 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) para AA2024-T3 anodizado com TSA em imersão, durante 42 dias, em NaCl 0,5 M.



Fonte: CAPELOSSI et al. (2014).

Com a finalidade de considerar a não homogeneidade dos produtos de corrosão precipitados no interior dos poros durante a selagem, frequentemente, é necessário representar o comportamento capacitivo por meio de elementos de fase constante (*Constant Phase Elements-CPE*). Este procedimento também pode ser necessário para as demais capacitâncias representadas nos CEEs, como consequência da deterioração das propriedades protetoras da camada anódica. A equação (1) é proposta para representar a impedância de uma CPE (WOOD, 1966):

$$Z_{CPE} = 1/Y_0(i\omega)^{-n} \quad (1)$$

O parâmetro n é o fator de dispersão de frequência e varia de 0 a 1. Quando $n=1$, a CPE pode ser considerada como um capacitor, enquanto que $n=0$ representa um resistor, $n=0,5$ caracteriza processos difusivos. (MANSFELD e KENDIG, 1988).

Capelossi et al. (2014) investigaram o comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA em solução aquosa de NaCl 0,5M. Os autores observaram que o módulo de impedância aumentou com o tempo de ensaio, e o ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes indicou a ocorrência de duas constantes de tempo: uma, em altas frequências (AF), associada à precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros; e a outra, em baixas frequências, atribuída à resposta da camada barreira. Em conformidade com a literatura, o comportamento em AF foi associado à dissolução da alumina anidra da parede dos poros e sua precipitação no interior destes na forma de alumina hidratada. Esse processo aumenta gradativamente a dificuldade de penetração de espécies agressivas até à base dos poros, aumentando a impedância. No decorrer do ensaio, uma nova constante de tempo foi adicionada ao circuito equivalente, a qual foi associada à capacitância da camada porosa e à precipitação de produtos de corrosão na abertura dos poros. Os autores justificaram a necessidade de tal procedimento pelo aumento da resistência ao fluxo de corrente no interior dos poros com o tempo de ensaio devido ao processo de selagem, resultando em aumento progressivo dos valores da resistência associada aos produtos de corrosão no interior dos poros e também à camada barreira (CAPELOSSI et al., 2014).

González et al. (1999) conduziram um estudo utilizando a EIS para analisar o envelhecimento natural de amostras de alumínio comercialmente puro que foram submetidas à anodização em ácido sulfúrico, com e sem posterior selagem em água deionizada fervendo, e também sem selagem e expostas à atmosfera por 1, 2, 3, 5, 17 e 20 anos. Os resultados revelaram diferenças notáveis nos diagramas de impedância entre as amostras seladas em água fervente e aquelas sem selagem. Nos diagramas para as amostras seladas em água fervente, observou-se uma significativa alteração nos módulos de impedância nas faixas de média e alta frequência (aproximadamente 10^3 Hz e $>10^3$ Hz, respectivamente) e aumento considerável nos módulos de impedância em baixas frequências em relação às amostras sem selagem

de aproximadamente 3 ordens de grandeza, resultando em diagramas de ângulo de fases com constantes de tempo bem separadas (duas constantes de tempo). Essas mudanças indicaram a formação de cristais aciculares de pseudoboemita, a qual dificultou a passagem da corrente elétrica através dos poros. Os autores também observaram que a exposição das amostras à atmosfera por longos períodos de tempo (1, 5, 17 e 20 anos) resultou em um comportamento de auto selagem nas amostras que originalmente não foram seladas, e em um processo de resselagem nas amostras que foram inicialmente seladas em água fervente. O módulo da impedância, que pode ser usado como uma medida quantitativa da qualidade da vedação, aumentou aproximadamente três ordens de grandeza ao longo do processo de envelhecimento de filmes anodizados porosos, tanto selado e não selado, quando expostos ao ambiente. (GONZÁLEZ et al., 1999).

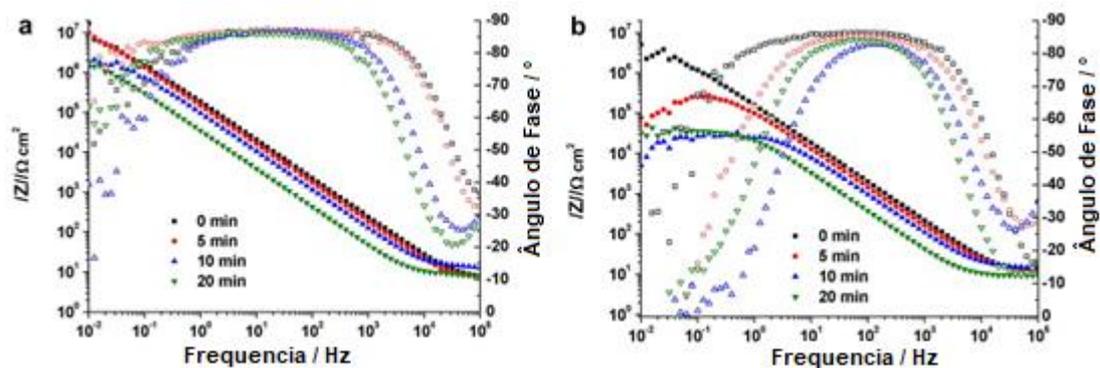
Wang et al. (2019) investigaram diferentes tratamentos de selagem após anodização em TSA de ligas AA2024. Quatro condições de selagem foram estudadas: (1) água deionizada fervente por 30 min (HWS); (2) fluoreto de níquel a 25 °C por 30 min, seguido em água deionizada a 60 °C por 30 min (NS); (3) dicromato de potássio a 90–95 °C por 30 min (CS) e (4) permanganato de potássio, nitrato de lítio e molibdato de sódio a 70 °C por 30 min (M-S). Os autores relataram que o TSA tem a capacidade de substituir o eletrólito tradicional à base de cromo hexavalente tóxico, e que a selagem pode alterar ainda mais a morfologia, estrutura e composição da camada de óxido e levar a diferentes desempenhos na resistência à corrosão. Os ensaios de EIS, em imersão em NaCl 3,5% (m/m) durante 28 dias, mostraram que todos os tratamentos de selagem melhoraram o desempenho das amostras. Após 2 dias de imersão, os valores do módulo de impedância das amostras pós-tratadas foram superiores ao da amostra apenas anodizada em TSA. Os diagramas de ângulo de fases das amostras anodizadas não seladas apresentaram duas constantes de tempo: uma na região de baixa frequência, que reflete as propriedades da camada de barreira, e outra na região de média frequência, associada à estrutura porosa da camada, e que reflete os efeitos do envelhecimento sobre os poros do filme de óxidos. Os diagramas de ângulo de fases das amostras anodizadas possuem um comportamento semelhante, o comportamento na região de baixa frequência pode ser visto como efeito da camada de barreira, enquanto que o comportamento na região de média frequência deve estar relacionado ao efeito da camada porosa. Após 28 dias

de imersão em NaCl, os gráficos de Bode não apresentaram mudanças significativas do mecanismo, e a alteração ocorreu principalmente na região de baixa frequência, onde houve queda do módulo de impedância quando comparada à amostra com dois dias de imersão. Na região de baixa frequência, os valores do módulo de impedância seguiram a ordem: $|Z|_{KWS} < |Z|_{NS} < |Z|_{CS} < |Z|_{M-S}$, sendo assim, as amostras tratadas com M-S apresentam excelente resistência à corrosão. Após os ensaios de névoa salina por 240h, não foram observados pites e produtos de corrosão na superfície das amostras seladas. No teste de imersão em solução salina de 60 dias, as amostras tratadas com M-S apresentaram auto-selagem na solução de NaCl. (WANG et al., 2019).

García-Rubio et al. (2010) estudaram a relação entre a resistência à corrosão das ligas AA2024, AA6061 e AA7475 anodizadas em banho de TSA e o tempo de exposição dessas amostras ao eletrólito anodizante após o término do processo de anodização. A investigação foi realizada por EIS em solução de NaCl 0,5M ou Na₂SO₄ 0,5M a fim de avaliar o comportamento da camada barreira e de defeitos locais. A Figura 3.8 (a) e (b) apresenta os diagramas obtidos para amostras de AA2024 imersas em Na₂SO₄ 0,5M e NaCl 0,5M, respectivamente. Comparando os espectros EIS medidos nos dois eletrólitos, fica evidente que a região de alta frequência é praticamente independente do eletrólito de ensaio. Por outro lado, a região de baixa frequência é significativamente influenciada pelo eletrólito de teste. Isso é esperado porque, em altas frequências, existe uma predominância da capacitância da camada porosa, enquanto que em baixas frequências, as correntes elétricas associadas a diferentes graus de corrosão da liga anodizada contribuem significativamente para a resposta de impedância, produzindo as variações evidentes no gráfico de EIS. A solução de Na₂SO₄ 0,5M, por ser quase neutra, não é quimicamente reativa ao substrato anodizado; portanto, não foi detectado corrosão significativa durante o período de imersão nos ensaios de EIS, isso é qualitativamente confirmado pelo comportamento da região de baixa frequência do $|Z|$. As amostras imersas em NaCl retiradas imediatamente da solução anodizante apresentaram um comportamento altamente capacitivo e a diminuição do $|Z|$ em baixas (camada barreira) e em altas (camada porosa) frequências foram observadas com o aumento do tempo de permanência no banho de TSA. Após a imersão no eletrólito anodizante por 20 min, apenas uma constante de tempo foi revelada, e o módulo de impedância foi reduzido

em 2–3 ordens de magnitude em todas as frequências, sugerindo que o óxido anódico poroso foi amplamente removido. Os ensaios de névoa salina foram realizados em um período de 96h de exposição e mostraram que as amostras retiradas do banho imediatamente e após 5 min de imersão no eletrólito anodizante apresentaram alguns pites isolados. No entanto, as amostras mantidas por 10 min e 20 min no banho de TSA apresentaram uma grande quantidade de pites e produtos de corrosão na superfície.

Figura 3.8 - Diagramas de EIS das amostras AA2024 anodizadas em TSA e retiradas do banho de TSA após tempos de 0 a 20 min após o término do processo de anodização em imersão na solução de (a) Na_2SO_4 0,5M e (b) NaCl 0,5M.



Fonte: GARCIA-RUBIO et al. (2010).

3.7. Técnicas de caracterização

3.7.1 Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia por emissão de fotoelétrons de raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica analítica utilizada para investigar a composição química e a estrutura eletrônica de superfícies sólidas. Ela é empregada na determinação da composição elementar e do estado químico (iônico) de átomos da região mais externa da superfície de um material, tendo assim muitas aplicações, destacando-se o estudo da composição de materiais e investigações sobre corrosão (DE OLIVEIRA, 2015).

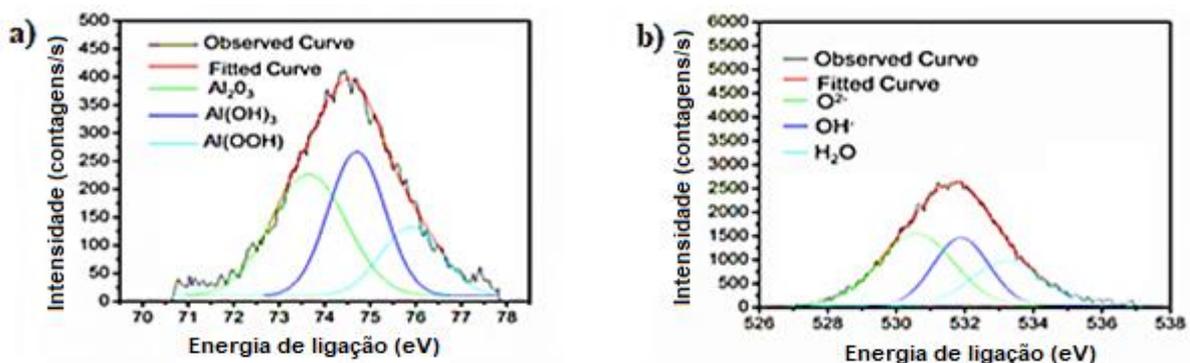
A técnica de XPS envolve a interação de raios X de alta energia com a amostra a ser analisada. Para isso, a amostra é exposta a um feixe que pode variar em energia. Os raios X que incidem na superfície da amostra interagem com os elétrons dos átomos presentes, e têm energia suficiente para ejetar elétrons da superfície do

material. A energia cinética desses elétrons é medida e registrada pelo espectrômetro. A análise das energias cinéticas dos fotoelétrons permite determinar a composição química da superfície da amostra (KRISHNA e PHILIP, 2022).

Os níveis eletrônicos são individuais e únicos para cada elemento químico, dessa forma, esses espectros podem ser utilizados para a identificação da presença ou não de um elemento, assim como para quantificar a composição química da superfície. Este procedimento é utilizado para se obter informações como o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo a ser estudado. Também pode-se analisar a composição do material através da posição e intensidade dos picos observados (DE OLIVEIRA, 2015).

Dahnish et al. (2020) utilizaram XPS para caracterizar a morfologia e composição de filmes anódicos formados por anodização em TSA na liga de alumínio 7075: Al e O foram determinados como espécies dominantes na superfície anodizada. Entretanto, a técnica não foi capaz de detectar o enxofre, indicando que este elemento pode estar presente em camadas mais profundas do filme de óxido, estando além do limite de detecção em profundidade da análise. Os espectros XPS das amostras anodizadas estão ilustradas na Figura 3.9. A energia de ligação e a intensidade dos picos após a deconvolução dos espectros de alumínio e oxigênio estão listadas na Tabela 3.2. A partir dos espectros do alumínio, pode-se observar que o pico predominante é o $\text{Al}(\text{OH})_3$, seguido do Al_2O_3 e AlOOH , respectivamente. Estes dados comprovam o fato de que, na anodização, a alumina hidratada é predominante na superfície da liga. Analisando os picos de oxigênio na amostra, os picos de intensidade de O^{2-} , OH^- e H_2O fortalecem o argumento de que há uma incorporação efetiva de oxianions dentro dos poros da camada de óxido.

Figura 3.9: Espectros XPS com deconvolução para o Al 7075 anodizado em TSA para a) $\text{Al}2p$ e b) $\text{O}1s$.



Fonte: DAHNISH ET AL (2020)

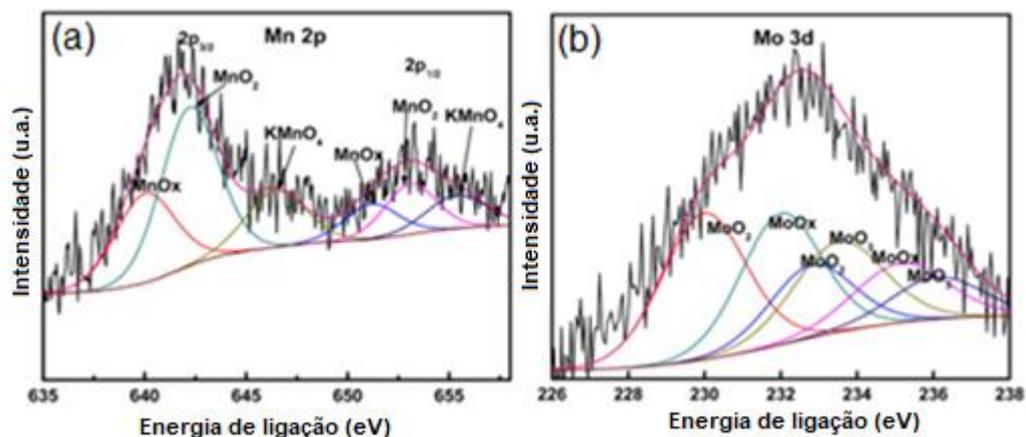
Tabela 3.2 - Energias de ligação e intensidade dos elementos Al e O da amostra de Al 7075 anodizado em TSA em seus diversos estados de oxidação obtidos após deconvolução dos espectros obtidos por XPS.

	E.L. (eV)	Intensidade (contagens/s)	% de pico
Al 2p			
Al ³⁺ (Al ₂ O ₃)	73,57	225,67	36,20
Al (OH) ₃	74,65	266,83	42,82
Al (OOH)	75,86	130,57	20,95
O 1s			
O ²⁻	530,68	1561,18	39,40
AH ⁻	531,90	1471,31	37,13
H ₂ O	533,10	929,25	23,47

Fonte: Adaptado de DAHNISH ET AL (2020).

Yoganandan et al. (2016) utilizaram XPS para estudar a composição da camada de óxido anódico selada com oxianions de Mn e Mo para melhorar a resistência à corrosão da liga AA2024. As amostras foram anodizadas em ácido sulfúrico e foram pós-tratadas em uma solução contendo permanganato de potássio, molibdato de sódio e nitrato de lítio, a 78 °C durante 30 min. Os autores identificaram a presença de íons de Mn e Mo na camada anódica, e, com o suporte de ensaios de corrosão, concluíram que a presença de Mn e Mo na camada selada melhorou o desempenho de inibição da corrosão. Foi proposto que, durante o processo de corrosão, esses agentes impedem o fluxo de íons Cl⁻ carregados negativamente através da camada selada, e que, se ocorrer algum dano mecânico na camada, esses agentes ajudam a reparar o defeito e a reformar rapidamente a camada barreira. Os espectros deconvoluídos do Mn 2p e Mo 3d das amostras pós-tratadas estão mostrados na Figura 3.10. Os autores não investigaram o efeito do nitrato de lítio no mecanismo de formação do revestimento.

Figura 3.10 - Espectros de XPS deconvoluídos do (a) Mn 2p e (b) Mo 3d da liga AA2024 anodizada em ácido sulfúrico e pós-tratada em soluções contendo oxianions de Mn e de Mo.



Fonte: Yoganandan et al. (2016)

A partir dos resultados representados na Figura 3.10, os autores relataram que os espectros amplos de Mn2p e Mo3d correspondem aos estados de oxidação multivalentes de Mn e Mo. Para o Mn, a deconvolução do espectro 2p_{3/2} mostrou a presença de três picos em 640, 642 e 646,2 eV, correspondentes a MnO_x, MnO₂ e MnO₄⁻, respectivamente. A presença de MnO_x inclui os óxidos/hidróxidos de Mn em estados multivalentes: 4+, 3+ e 2+. Os autores sugeriram que a presença relativamente maior de MnO₂ pode ser consequência da redução do permanganato durante o processo de selagem, e que a presença de MnO₄⁻ pode ser devido à adsorção irreversível do permanganato durante a selagem. No caso do Mo, foi relatada a presença de MoO₂, MoO₄²⁻/MoO_x e MoO₃ com posições de pico correspondentes a 230,7, 232,4 e 233,6 eV, respectivamente. A presença de estados de oxidação mais baixos tanto para o Mn como para o Mo confirmou a formação de óxidos irreversíveis no revestimento anodizado durante o processo de selagem (YOGANANDAN et al., 2016).

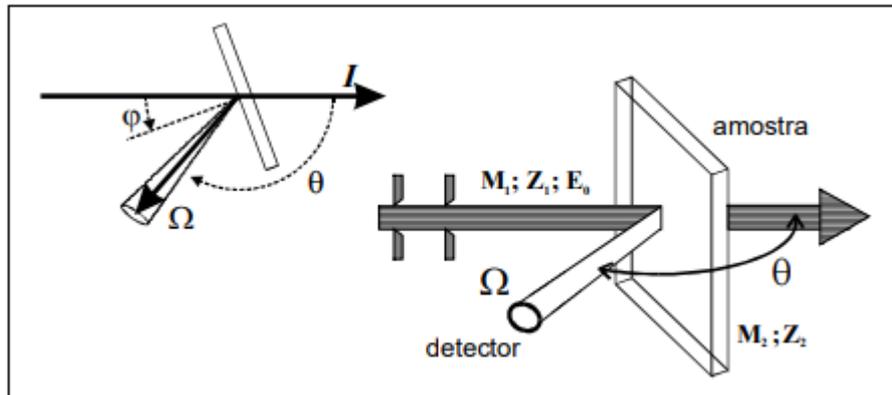
3.7.2 Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS)

RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) ou Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford é uma técnica analítica utilizada para investigar a composição e a estrutura de materiais, especialmente em camadas superficiais de sólidos. O princípio fundamental da técnica RBS baseia-se na retrodifusão de íons incidentes de alta energia em um alvo sólido (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

Nessa técnica, esquematizada pela Figura 3.11, feixes de íons, geralmente de hélio (He⁺) ou hidrogênio (H⁺), são acelerados a altas energias e direcionados para o material a ser analisado. Ao atingir a superfície do alvo, os íons interagem com os átomos da amostra através de colisões nucleares e eletrônicas. Durante as colisões nucleares, os íons acelerados perdem uma pequena fração de sua energia cinética para os núcleos dos átomos do material alvo, enquanto durante as colisões eletrônicas, perdem energia para os elétrons. Em ambos os casos, o íon incidente pode ser desviado ou retroespalhado na direção oposta à sua trajetória original. Um detector posicionado a ângulos próximos ao ângulo de incidência é usado para medir a energia e a intensidade dos íons retroespalhados. A análise desses dados permite determinar a quantidade de íons retroespalhados em diferentes energias, o que

fornece informações sobre a composição elemental e a profundidade dos elementos presentes no material analisado (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011; CHU et al., 1978).

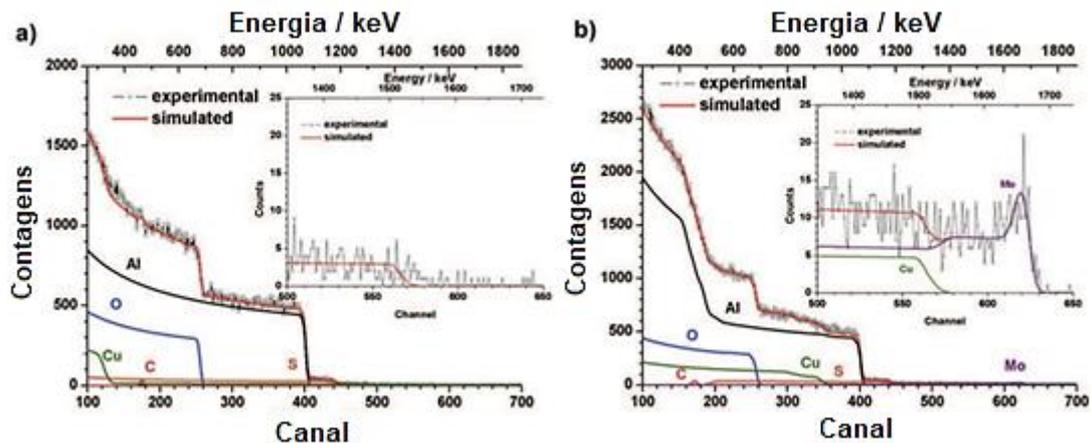
Figura 3.11 - Esquema experimental de uma análise por RBS.



Fonte: Adaptado de Chu et al. (1978).

García-Rubio et al. (2009) empregaram RBS para investigar o impacto da adição de espécies contendo molibdênio na formação das camadas de anodização geradas em TSA na liga AA2024-T3. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 3.12. Ao comparar os espectros, observou-se uma redução na espessura da camada de anodização quando o molibdênio foi adicionado à solução de TSA. Segundo os autores, essa redução ocorreu devido à presença de interfaces maiores entre o alumínio, o cobre da camada e a liga e também à diminuição da condutividade da solução. Além disso, foi identificada a presença de molibdênio na camada anodizada, que se destaca no canal 625 (GARCÍA-RUBIO et al., 2009).

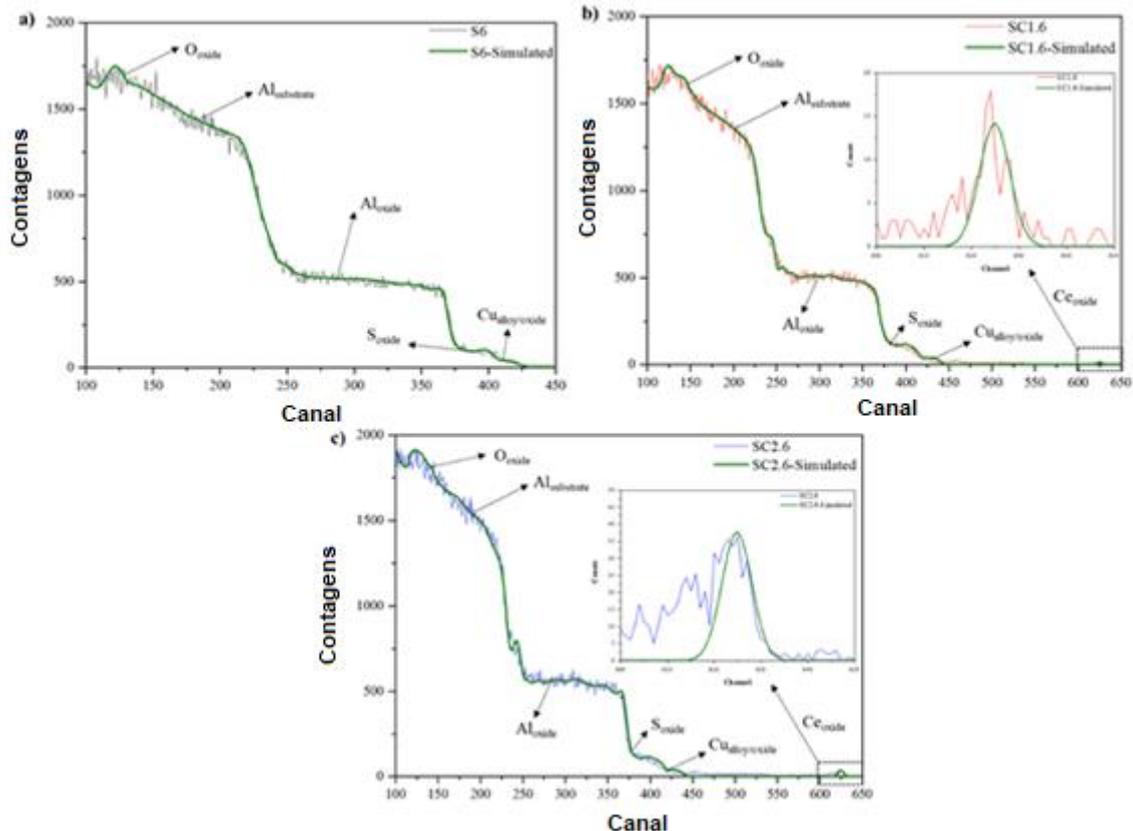
Figura 3.12 - Espectro RBS para: a) liga AA2024 T3 anodizada em TSA, b) liga AA2024 T3 anodizada em TSA com Mo.



Fonte: GARCÍA-RUBIO et al. (2009).

Del Olmo et al. (2021) utilizaram RBS para verificar a incorporação de íons de Ce na camada de anodização em ácido sulfúrico para a liga AA2024. As camadas foram obtidas na ausência (Figura 3.13 (a)) e presença de Ce, nas concentrações de 7,5 e 33 g.L⁻¹ (Figura 3.13 (b) e (c), respectivamente). Os efeitos das interfaces metal/filme rugoso e filme/ar são refletidos pela presença de bordas inclinadas entre os espectros 400-450, que correspondem à presença de S através da camada de óxido, sendo este último aspecto uma característica comum para anodizações realizadas em banhos contendo ácido sulfúrico. O Al se manifestou com duas inclinações na região dos espectros entre 200-360, que corresponde ao Al no substrato e no óxido. O Ce foi detectado como um pequeno pico na extremidade de alta energia dos espectros (620–630), o que confirma sua incorporação na parte externa dos filmes anódicos. A maior incorporação de Ce no filme da amostra anodizada com 33 g.L⁻¹ de sulfato de cério pode estar relacionada à maior concentração de Ce(IV) no eletrólito (DEL OLMO et al., 2021).

Figura 3.13 - Espectros RBS para a liga AA2024-T3 anodizada em banho de ácido sulfúrico na (a) ausência e na presença de (b) 7,5 g.L⁻¹ e (c) 33 g.L⁻¹ de sulfato de cério.



Fonte: (DEL OLMO et al., 2021).

3.7.3 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES)

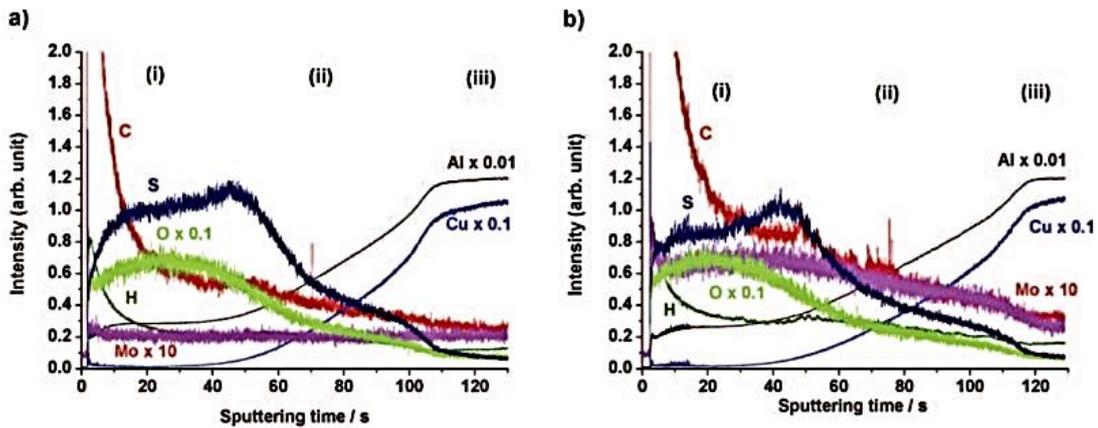
Desde os primeiros trabalhos de Walter Grimm no final da década de 1960 (GRIMM, 1968), a Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES - *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) tornou-se uma técnica bem estabelecida para análise direta de amostras sólidas graças à combinação única de taxa de desbaste (*sputtering*) rápida, possibilidade de análise de camadas condutoras e não condutoras, possibilidade de quantificação de elementos leves como H, C, N ou O, e análise rápida do perfil de profundidade dos revestimentos com resolução de alta profundidade (NELIS e PALLOSI, 2006; SHIMIZU et al., 2004).

Em comparação com as técnicas de perfil de profundidade, RBS, AES, XPS e SIMS, a medição rápida do perfil de profundidade por GDOES é única, com taxa de desbaste que pode atingir até 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ (SHIMIZU et al., 2004). Esta técnica permite análise de perfil de profundidade para filmes de poucos nanômetros a várias dezenas de micrômetros e para vários campos de aplicação, desde filmes moleculares orgânicos até filmes de liga, aços galvanizados ou pintados, revestimento duro etc. (HOFFMANN et al. 2005; NELIS e PALLOSI, 2006). A aquisição de linhas ópticas decorrentes de transições atômicas é quase instantânea devido ao sofisticado espectrômetro óptico. Os instrumentos GDOES tradicionais empregam descargas de corrente contínua (DC) como fontes de íons, mas as versões avançadas são equipadas com descargas de radiofrequência (RF). A vantagem das descargas de RF é que uma corrente elétrica na faixa de frequência da ordem de MHz também flui através de qualquer material dielétrico colocado no eletrodo alimentado, de modo que tais versões também são adequadas para determinar o perfil de profundidade de isolantes, desde que sua espessura seja razoável (MOUTARLIER et al., 2014; KOVAČ et al., 2022).

García-Rubio et al. (2009) analisaram amostras de AA2024-T3 anodizadas em TSA e TSA com adição de molibdato (MoTSA) e detectaram a presença e distribuição de diferentes espécies elementares nos filmes anódicos (Figura 3.14). Os autores notaram que o espectro GDOES da amostra anodizada com MoTSA revelou perfis de profundidade elementares semelhantes aos do TSA. Eles também observaram uma

mudança no sinal de molibdênio quando a amostra foi anodizada em MoTSA, indicando a incorporação do inibidor (GARCÍA-RUBIO et al., 2009).

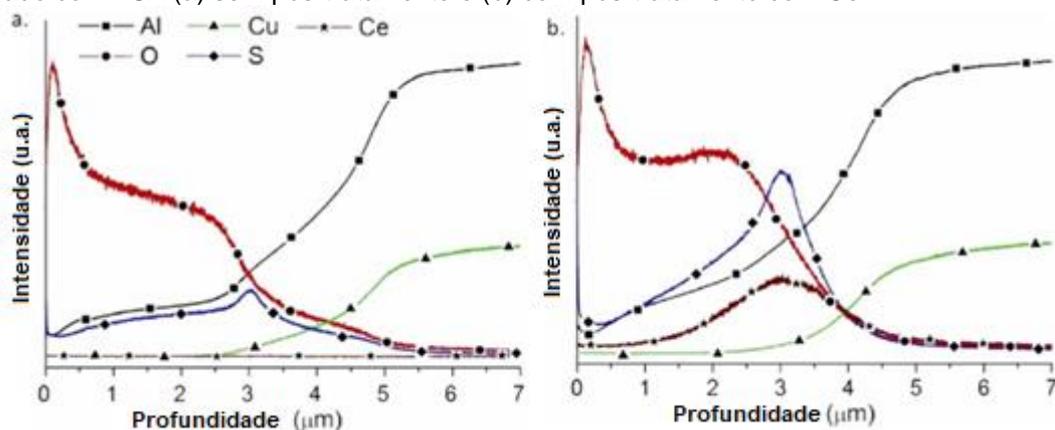
Figura 3.14 - Perfis de profundidade elementares obtidos por GDOES para a liga AA2024-T3 anodizada com (a) TSA e (b) MoTSA.



Fonte: GARCÍA-RUBIO et al. (2009).

Prada Ramirez et al. (2022) utilizaram GDOES para obter os perfis de profundidade das camadas anodizadas da liga AA2024 em TSA, sem e com pós-tratamento com Ce (Figura 3.15). Os autores observaram a presença dos elementos Al, O e S nos perfis de profundidade. Na amostra pós-tratada, foi detectada a presença de pequenas quantidades de Ce através de toda a espessura da camada de óxido, com uma maior quantidade acumulada no fundo dos poros. O perfil em profundidade indicou a penetração do Ce nos poros da camada anodizada, já que sais de Ce foram utilizados em uma etapa após anodização, o que foi confirmado por análises por microscopia eletrônica de transmissão (PRADA RAMIREZ et al., 2022).

Figura 3.15 - Perfis de profundidade determinados através da técnica GDOES para a liga AA2024-T3 anodizado com TSA (a) sem pós-tratamento e (b) com pós-tratamento com Ce.



Fonte: Prada Ramirez et al. (2022)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

No presente estudo foram utilizadas chapas da liga AA2024-T3 (composição nominal na Tabela 4.1) recobertas com camada clad (composição nominal na Tabela 4.2), com espessura total de 1,5 mm, a partir das quais foram cortados corpos de prova com dimensões de 6,0 cm x 4,5 cm. A caracterização da camada clad está apresentada em RAMIREZ (2019).

Tabela 4.1 - Composição nominal da liga AA2024-T3.

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

Fonte: The Aluminium Association (2015)

Tabela 4.2 - Composição nominal do alumínio comercialmente puro da camada Clad.

Elemento	Si + Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
wt. %	0,70	0,1	0,5	0,05	0,1	0,03	Balanço

Fonte: The Aluminium Association (2015)

4.2. Métodos

4.2.1. Processo de Anodização

A anodização da liga alclad AA2024-T3 foi realizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA) com composição 40 g/L H₂SO₄ + 80 g/L C₄H₆O₆ (0,53M), durante 20 minutos a uma temperatura de 37,0 ± 0,5°C e aplicando um potencial constante de 14V. Os parâmetros de anodização foram determinados em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo (CAPELOSSI et al., 2014; GUADAGNIN, 2017; COSTENARO et al., 2017; RAMIREZ et al., 2019; PRADA RAMIREZ et al., 2022; PRADA RAMIREZ et al., 2023).

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

1. Desengraxe em banho ultrassônico com acetona por 10 minutos, para remoção de resíduos orgânicos ou sujeiras da superfície das amostras como recebidas.
2. Ataque alcalino em solução de NaOH (40 g/L) a 40°C por 30 segundos, com agitação.

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

4. Anodização com os parâmetros anteriormente apresentados.

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

A produção das camadas anodizadas em banho com os modificantes foi realizada nas mesmas condições daquelas descritas nos parágrafos anteriores, porém com a adição dos inibidores diretamente ao banho de anodização nas concentrações descritas posteriormente.

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

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



Fonte: Próprio Autor.

4.2.2. Adição dos Modificantes

Os modificantes foram adicionados diretamente à solução de TSA. As concentrações dos inibidores foram escolhidas inicialmente baseadas em valores encontrados na literatura, sendo ajustadas conforme experimentos preliminares foram sendo realizados.

A partir da literatura, escolheu-se a concentração de 0,1M de molibdato de sódio para a anodização em TSA. Mourtalier et al. (2003) reportaram um aumento moderado da resistência à corrosão quando os íons molibdato foram adicionados em pequenas concentrações (0,01 – 0,1M) ao banho de anodização em ácido sulfúrico, porém um aumento significativo quando este foi adicionado em maiores concentrações (0,1 – 0,5M) (MOURTALIER et al., 2003).

Em outro trabalho desenvolvido por Mourtalier et al (2005), os autores compararam o efeito da adição de molibdato de sódio (0,1M) ou permanganato de potássio (0,1M) ao banho de anodização em ácido sulfúrico, tendo verificado melhor desempenho da camada anodizada produzida na presença deste último inibidor. Seguindo a literatura, foram realizadas tentativas de anodização utilizando o permanganato de potássio na concentração de 0,1M em TSA, porém a camada anodizada apresentou produtos de corrosão nas primeiras 72 horas após a imersão em NaCl 0,5M. Desse modo foi necessária a redução da concentração do inibidor para 0,05M.

Também foram realizadas tentativas utilizando os íons de cério nas concentrações de 0,1M e 0,05M em TSA, mas não houve sucesso, a fonte utilizada para o processo de anodização não suportou a alta corrente elétrica gerada pela presença do modificante. O raio iônico do Ce é de 120 pm e é pequeno em relação às espécies de molibdênio, portanto a adição de cério aumenta a condutividade do eletrólito (MOURTALIER et al., 2002). Sendo assim, a concentração utilizada foi a de 0,01M.

Foram realizadas medidas de pH e condutividade das soluções de TSA sem e com a presença dos modificantes utilizando um medidor multiparâmetro de bancada edge® HI2040, com sensores digitais de pH, condutividade, oxigênio dissolvido e temperatura, da Hanna Instruments.

4.2.3. Caracterização microestrutural

A morfologia superficial da camada anodizada, assim como a sua espessura para anodizações realizadas na ausência e na presença dos modificantes foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, e espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) (EBSD –

TEAM), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Para as análises de seção transversal, as amostras foram embutidas à quente com resina de baquelite, em seguida, foi realizado o lixamento da superfície com lixas de granulometria 400, 600 e 1200. Por fim, foi realizado o polimento com panos de 1 e 3 μm . Com o auxílio do Software ImageJ, os valores de diâmetros médios e de densidade dos poros das amostras anodizadas foram determinados a partir de micrografias com elevada magnificação.

Análises por MEV-EDS também foram realizadas após os ensaios para avaliação da resistência à corrosão. Para este procedimento, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada para remoção do excesso de produtos de corrosão.

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

A concentração atômica e o estado químico dos elementos na camada superficial das amostras foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons da Universidade Estadual de São Paulo (LEFE-UNESP), em um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV com pressão base de 5×10^{-7} Pa. A linha Mg $K\alpha$ foi utilizada (1254,6 eV) como fonte de ionização, e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução Mn 2p_{3/2}, Mo 3d, Al 2p, S 2p, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. Os espectros foram deconvoluidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,4 e 2,5 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

Os perfis de profundidade de composição e as espessuras das camadas de anodização geradas em TSA, na ausência e presença dos inibidores, foram determinados por meio de GDOES usando um equipamento perfilador Horiba Jobin Yvon a uma pressão de 650 Pa e potência de 25 W. O instrumento é equipado com um policromador Paschen Runge com distância focal de 0,5 m com 28 canais de

aquisição, um ânodo padrão de 4 mm de diâmetro, um gerador de Rf (13,6 MHz) e o software Quantum XP. O caminho óptico foi purgado com nitrogênio. Estas medições foram realizadas pelo Laboratório de Metalurgia na Universidade de Udine (Itália).

Para determinar a variação na distribuição dos inibidores na espessura da camada anodizada utilizou-se a técnica de RBS. Os espectros foram obtidos usando um acelerador eletrostático (Pelletron-tandem, modelo 5SDH construído pela NEC) do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo (LAMFI-USP), com um feixe iônico de He⁺ com energia de 3,4 MeV, os íons retroespalhados foram coletados com um detector a 170°. O ajuste dos resultados experimentais e o perfil de profundidade foram determinados usando o software MultiSIMNRA.

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura (STEM) foi realizada em um microscópio Thermofisher Scientific™ Talos F200X, no Instituto de Metalurgia não Ferrosa da Universidade de Leoben (Áustria), no modo de campo claro para obter alto contraste na camada de óxido. Foram preparados discos convencionais de 3 mm para investigações por TEM mostrando a seção transversal da camada de óxido. Dois pequenos pedaços das chapas anodizadas, com a camada de óxido voltada uma para a outra, foram embebidos em resina. Fatias de aproximadamente 100 µm de espessura foram cortadas mecanicamente e, em seguida, a área de interesse foi rebaixada para uma espessura de 30 µm. Na etapa final, essas áreas foram polidas com íons de precisão (Technoorg Linda, UniMill) por feixes de íons Ar a 6 kV (aprox. 2 h) para obter transparência eletrônica. Para melhorar a qualidade, foi realizado um desbaste (1 kV por 2 min, 500 V por 5 min, 200 V por 10 min) em cada lado. Essas etapas resultaram em corpos de prova bem preparados com espessura decrescente desde a interface do substrato até o topo da camada de óxido. Apenas as amostras anodizada em TSA sem inibidor e com presença do melhor inibidor foram avaliadas por STEM.

4.2.4. Avaliação da resistência à corrosão

A resistência à corrosão das amostras anodizadas foi avaliada por ensaios de EIS realizados no potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential-OCP*). Foi utilizado para a aquisição dos dados um potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry

Instruments Reference 600+, do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. A célula consistia em um recipiente de acrílico ao qual era adicionado um volume de aproximadamente 90mL de eletrólito, o eletrodo de referência utilizado foi de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl(KCl sat.)), e como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução foi de 3,14 cm², delimitada com O-ring, e a amostra era posicionada verticalmente. Os ensaios foram realizados em meio de NaCl nas concentrações de 0,1M (pH 4,0) e 0,5M (pH próximo à neutralidade), e com a célula no interior de uma gaiola de Faraday. Para os ensaios de EIS foi empregada uma amplitude de perturbação de 15 mV na faixa de frequência entre 10⁵ Hz até 10⁻² Hz, tomando 7 pontos de frequência por década logarítmica. Para checar a reprodutibilidade foram testadas três amostras para cada condição.

Para avaliar a evolução dos processos interfaciais com o tempo de imersão em NaCl 0,5M, ajustes com circuitos elétricos equivalentes (CEEs) foram realizados utilizando o software Zview®.

O modificante que apresentou o melhor desempenho foi testado na anodização da liga AA2024-T3 e os ensaios de EIS foram realizados em imersão em solução de NaCl 0,1M.

A Figura 4.2 apresenta a montagem da célula eletroquímica utilizada para os ensaios de EIS. A Tabela 4.3 apresenta os acrônimos que serão utilizados ao longo da discussão para identificar as diferentes amostras de acordo com o banho na qual foram produzidas, e a concentração de cada um dos modificantes no banho de TSA. Os ensaios foram interrompidos quando falhas visuais devido à corrosão localizada eram detectadas na superfície das amostras. Como já especificado anteriormente, amostras selecionadas foram observadas por microscopia após os ensaios de EIS.

Figura 4.2 - Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS): (a) visão geral dos equipamentos e (b) célula eletroquímica.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4.3 – Concentração dos modificantes adicionados ao banho de anodização de TSA e acrônimos empregados para designar cada um dos diferentes banhos utilizados.

Banho de anodização	Modificante	Concentração do modificante (M)
TSA	-	-
MoTSA	Mo	0,1
CeTSA	Ce	0,01
MnTSA	Mn	0,05

Fonte: Próprio Autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

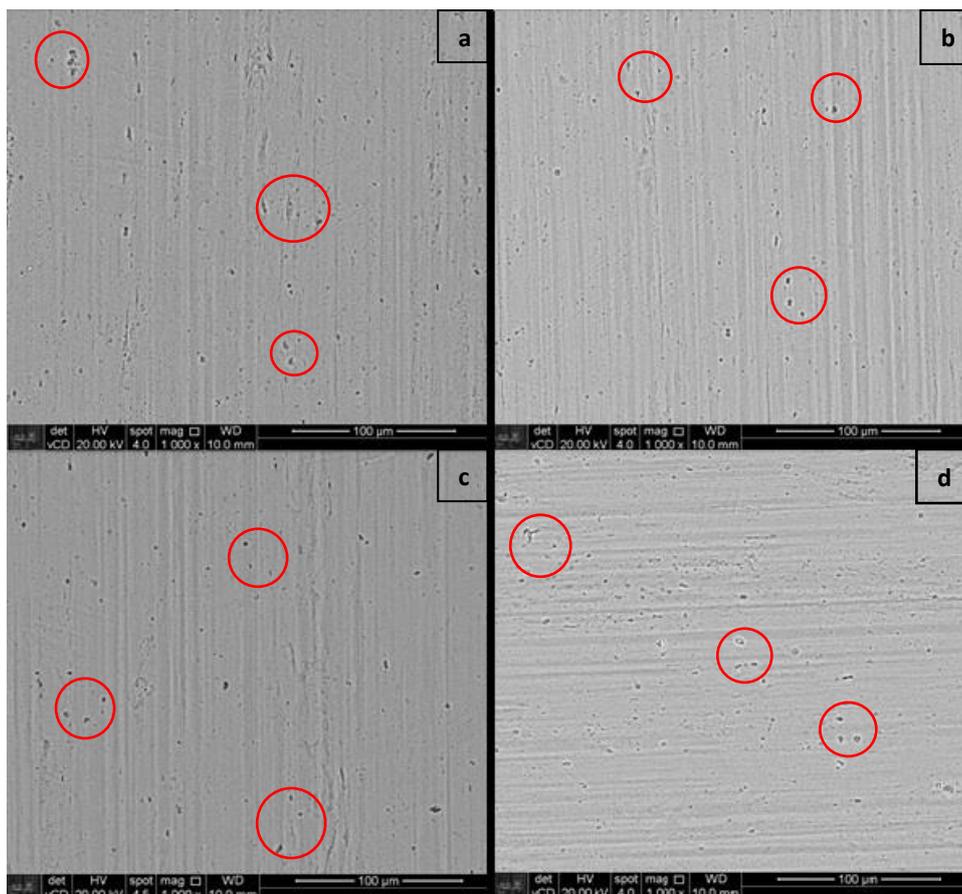
5.1. Caracterização morfológica da liga clad anodizada em TSA sem e com a presença dos modificantes

5.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para efetuar a caracterização morfológica da camada de óxido da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA sem e com a presença dos modificantes foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 5.1 apresenta micrografias com baixa ampliação das superfícies das camadas anodizadas, respectivamente, nos banhos TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Todas as micrografias apresentam aparência uniforme com a presença de defeitos com dimensões micrométricas, alguns destes estão circulados na figura.

Figura 5.1 – Micrografia superficial da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d). As áreas circuladas indicam as localizações de alguns defeitos micrométricos na superfície das amostras.



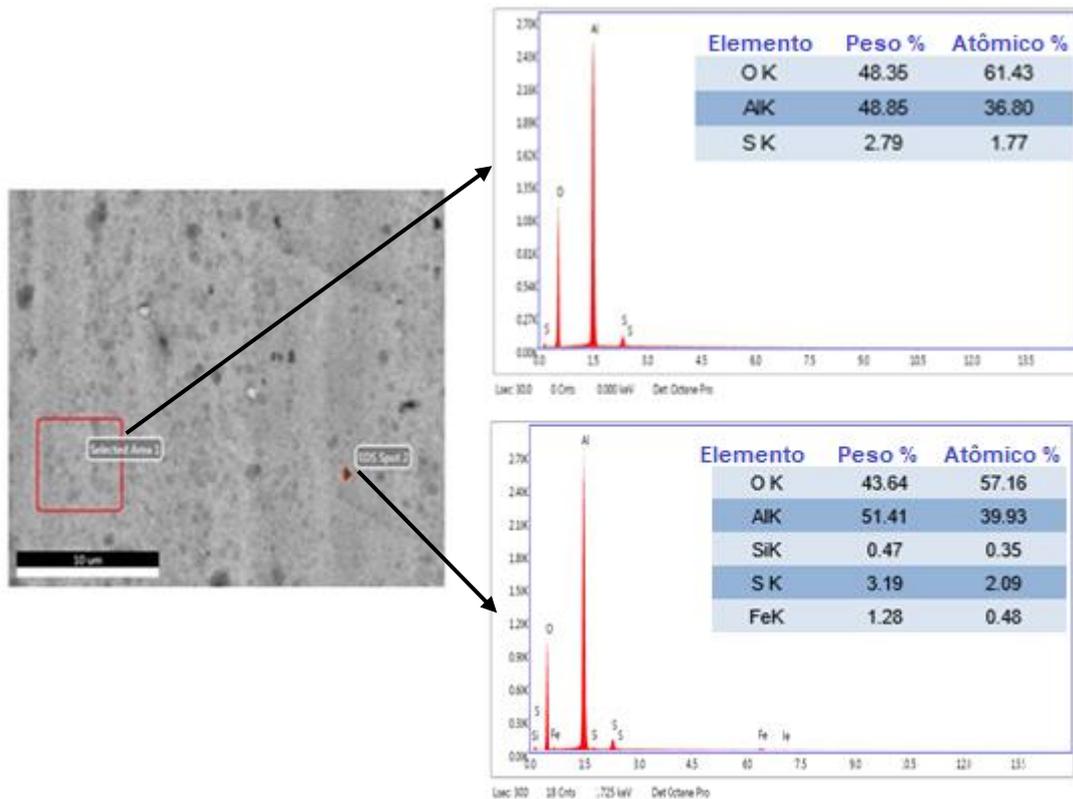
Fonte: Próprio Autor.

As análises por EDS (Figuras 5.2 - 5.5) de regiões não defeituosas apresentaram composições similares, o que demonstra que os modificantes não alteram a composição superficial da camada de óxido. Os elementos

predominantemente detectados para as quatro soluções de anodização foram Al, O e S. O Alumínio e o Oxigênio se encontraram em proporção atômica de aproximadamente 2/3, a qual corresponde à composição da alumina (Al_2O_3). O enxofre tem origem no banho de TSA ($40 \text{ g.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 80 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), o que confirma que íons da solução são incorporados à camada de óxido, como encontrado em diversos outros estudos (CAPELOSSI et al., 2014; GUADAGNIN, 2017; COSTENARO et al., 2017).

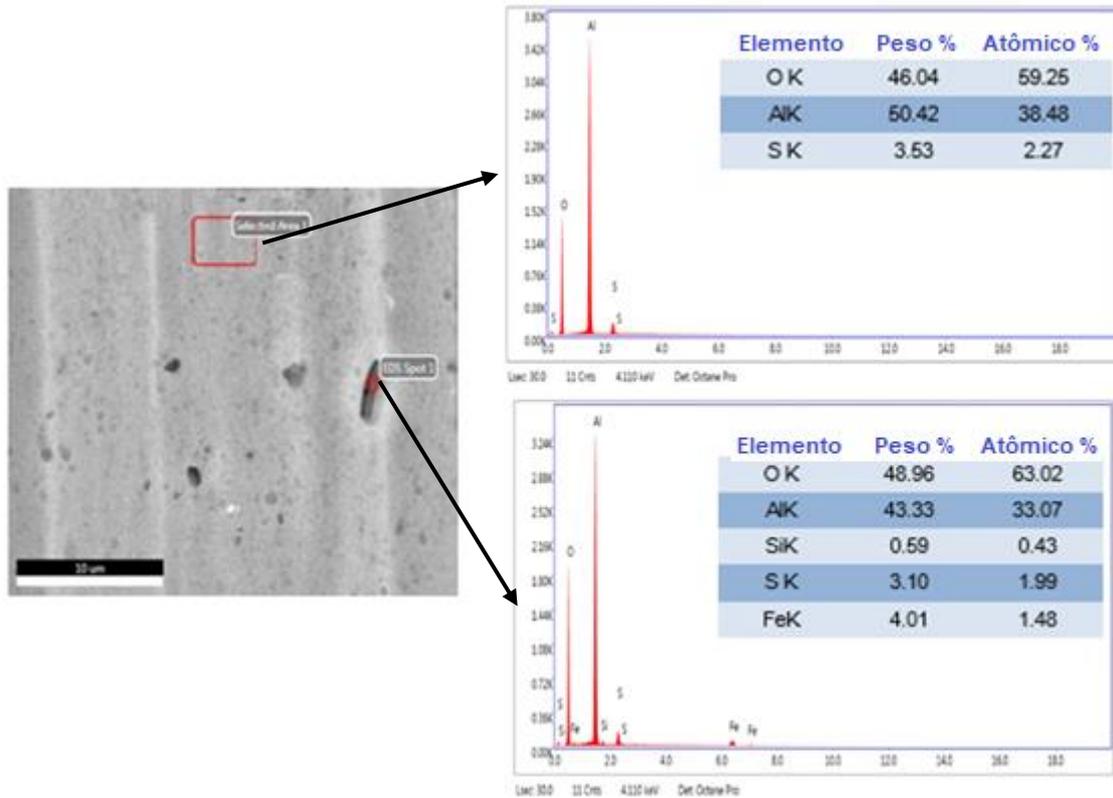
O Si e Fe também foram encontrados em algumas regiões de maneira aleatória. Estes elementos estão presentes como impurezas na composição do alumínio comercialmente puro (Tabela 4.2) e são segregados sob a forma de intermetálicos gerando regiões defeituosas na camada de óxido (RAMIREZ et al., 2019). Não foi detectada a presença de elementos associados aos modificantes na superfície das amostras utilizando essa técnica de caracterização.

Figura 5.2 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024–T3 clad anodizada em banho TSA e análises EDS para as regiões indicadas.



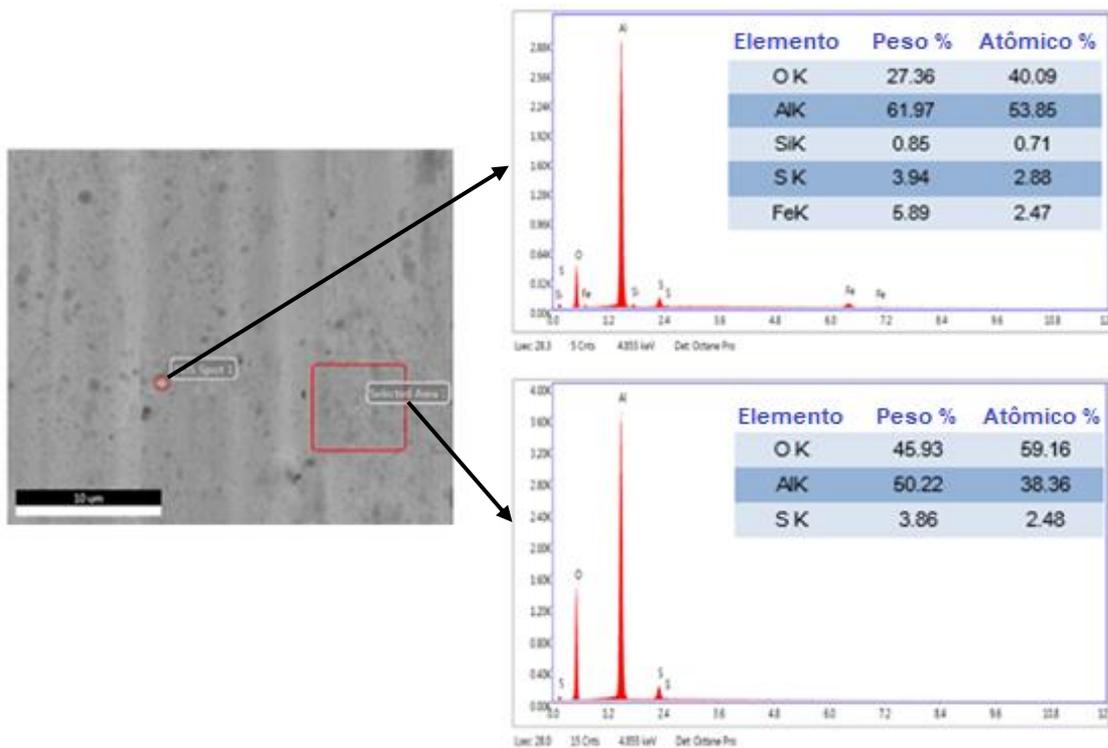
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.3 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho MoTSA e análises EDS para as regiões indicadas.



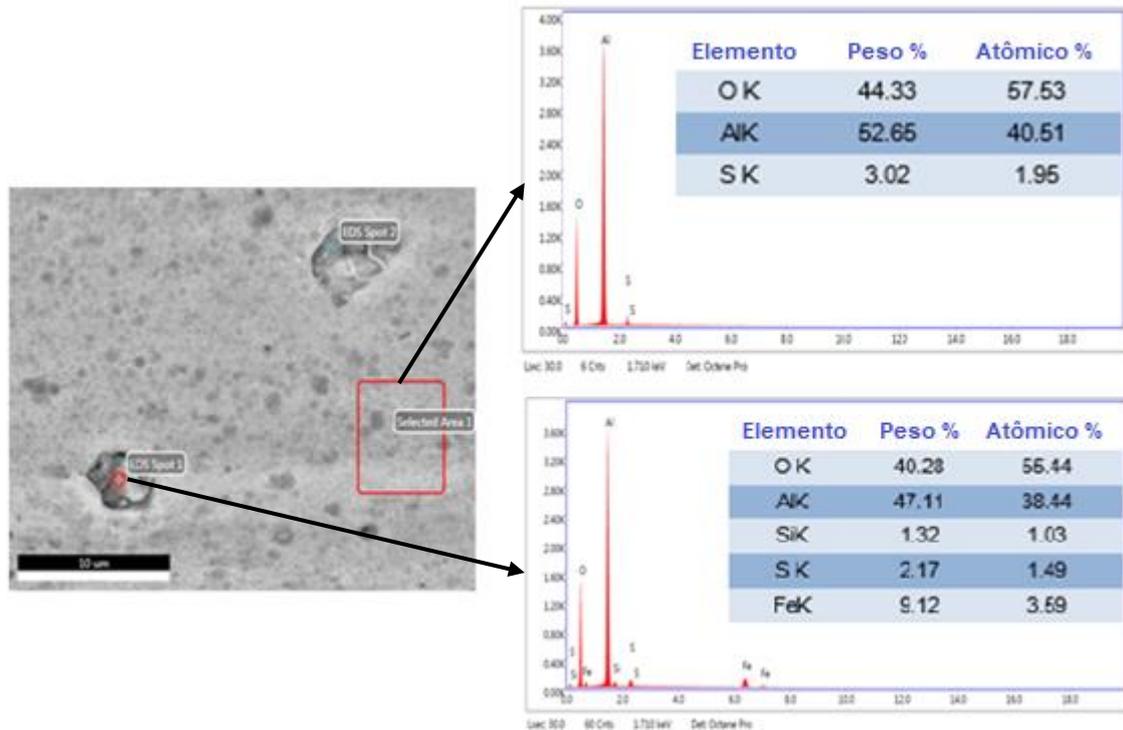
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho CeTSA e análises EDS para as regiões indicadas.



Fonte: Próprio Autor.

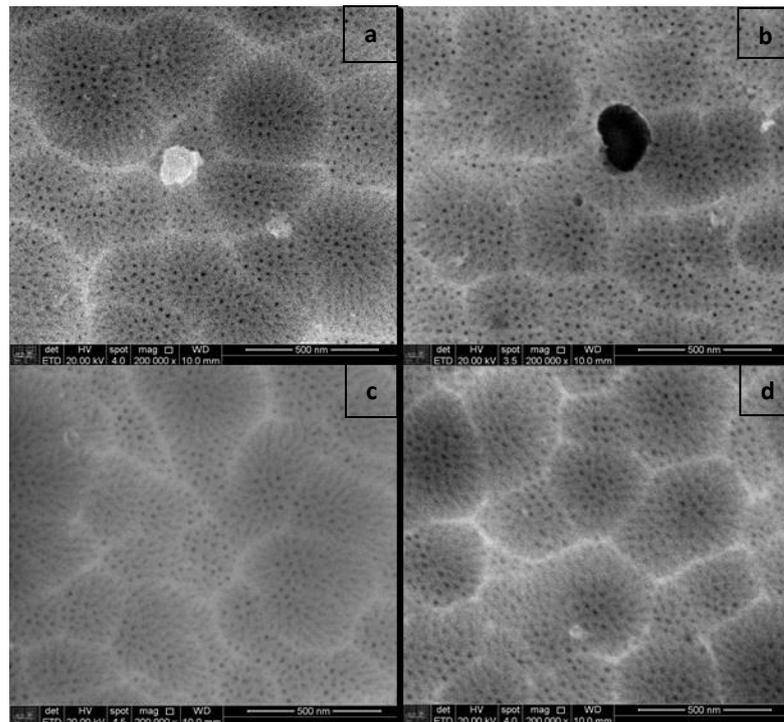
Figura 5.5 - Micrografia obtida por MEV da liga AA2024–T3 clad anodizada em banho MnTSA e análises EDS para as regiões indicadas.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 5.6 apresenta micrografias com elevada magnificação da superfície das amostras TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d). É possível observar a camada de óxido porosa homogênea e com poros regulares, concordando com a morfologia apresentada na literatura (CAPELOSSI et al., 2014; RAMIREZ et al., 2019; WANG et al., 2019). Como pode-se verificar nas imagens, a presença dos modificantes no banho de anodização não alterou a morfologia superficial da camada de óxido.

Figura 5.6 – Micrografia superficial com elevada magnificação da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d).



Fonte: Próprio Autor.

A partir das micrografias da Figura 5.6, e com o auxílio do Software ImageJ, valores médios para os diâmetros dos poros e o percentual de porosidade foram determinados, e estão apresentados na Tabela 5.1, tendo os valores médios variados entre 18 e 19 nm para os diâmetros e entre 18 e 20% para a porosidade. Todos os procedimentos de anodização foram realizados à mesma temperatura e aplicando a mesma tensão, o que, segundo a literatura, são os fatores determinantes para a definição dos diâmetros dos poros durante processos de anodização (AERTS et al., 2007; THOMPSON et al., 1999). Como a porosidade e os diâmetros dos poros foram semelhantes para todas as condições investigadas, conclui-se que a adição dos modificantes não influi nestes parâmetros para o Al comercialmente puro da camada clad. Na literatura, Mourtalier et al. (2005) constataram que para a liga AA2024 anodizada em solução de ácido sulfúrico modificado com 0,1M de íons molibdato ou com 0,1M de íons permanganato, os diâmetros médios dos poros foram estimados em 15nm e 18nm, respectivamente, que, na média, são ligeiramente inferiores aos determinados no presente estudo. De acordo com o documentado no artigo (MOURTALIER et al. 2005), a anodização foi realizada a 20°C e, como destacado na revisão de literatura (AERTS et al., 2007; SULKA e PARKOŁA, 2007), o diâmetro dos poros aumenta com a temperatura do banho, pois favorece a dissolução da alumina.

Portanto, é possível que o maior diâmetro médio dos poros determinado no presente estudo em relação à literatura (MOURTALIER et al., 2005) esteja associado à maior temperatura do banho de anodização em TSA. Porém, é possível também que a diferença entre os substratos: AA2024 em Mourtalier et al. (2005) e Alclad no presente estudo tenha alguma influência para as diferenças encontradas, porém não é possível explorar este aspecto no presente trabalho.

Tabela 5.1. Porosidade e diâmetro médio dos poros da camada anódica da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA.

Banho de Anodização	Porosidade (%)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)	Desvio Padrão (nm)
TSA	18,18	18,09	± 1,76
MoTSA	19,23	18,20	± 1,50
CeTSA	17,88	17,99	± 1,00
MnTSA	20,40	18,93	± 1,35

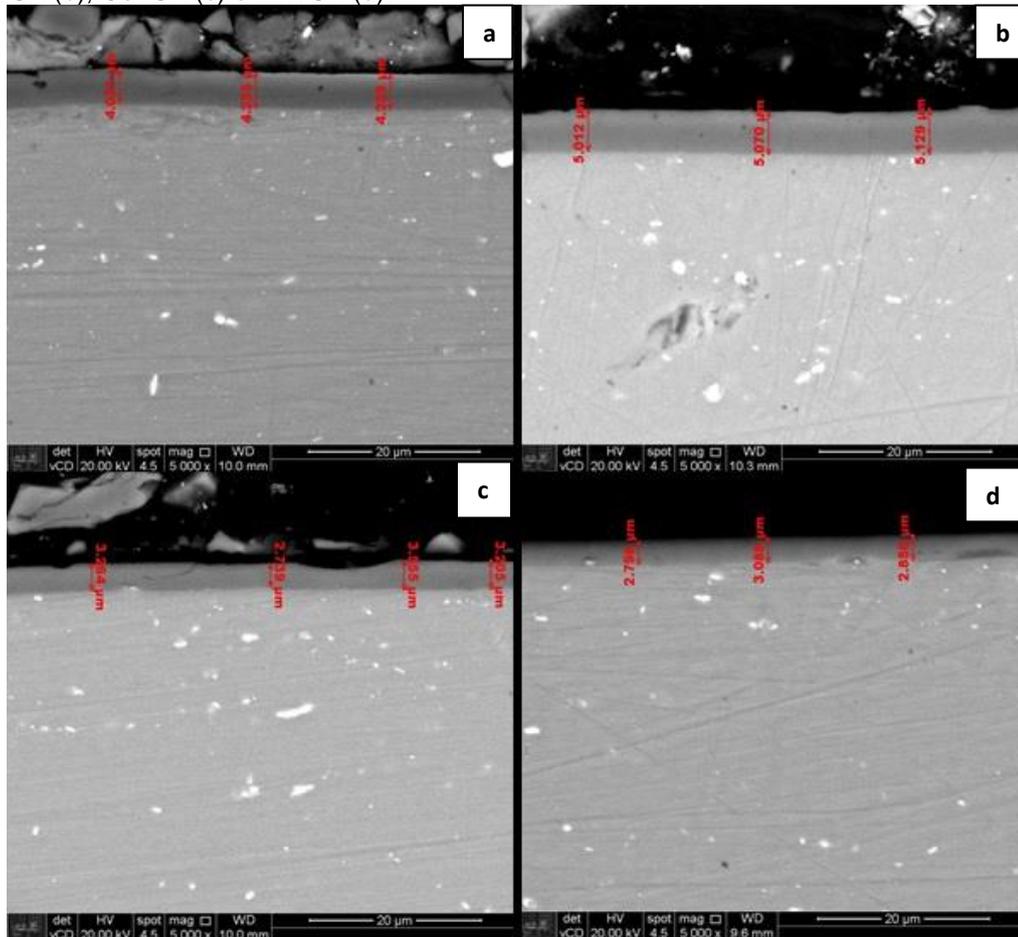
Fonte: Próprio Autor.

A espessura da camada anódica foi determinada a partir das micrografias da seção transversal, apresentadas na Figura 5.7, cujos valores médios e respectivos desvios padrão estão apresentadas na Tabela 5.2. A espessura da camada está ligada à carga total envolvida no processo de oxidação eletroquímica (LEE e PARK, 2014), sendo dependente da densidade de corrente durante o processo de anodização e também da dissolução da camada anódica pelo eletrólito. A densidade de corrente não foi registrada durante o procedimento de anodização, porém, como os demais parâmetros foram idênticos para todos os procedimentos, os resultados apresentados na Tabela 5.2 mostram que, comparados com a espessura de referência da camada anódica (anodização em TSA = 4,17 μm), o processo MoTSA apresentou maior eficiência (5,04 μm) enquanto que os procedimentos CeTSA (2,98 μm) e MnTSA (2,70 μm) foram menos eficientes, porém sendo semelhantes entre si.

Mourtalier et al. (2005) constataram que ao adicionar íons de molibdato (0,1M) ou íons de permanganato (0,1M) em banho de anodização de ácido sulfúrico, houve aumento na espessura da camada anodizada (4,2 μm e 6 μm , respectivamente) das

amostras da liga AA2024 em relação às amostras anodizadas apenas em ácido sulfúrico (3,2 μm). Em outro estudo, Mourtalier et al. (2002) investigaram o efeito de íons de cério (0,1M) em banho de anodização em ácido sulfúrico, aplicando uma densidade de corrente constante de 1,5 mA/cm² durante 20 minutos, e obtiveram espessura de camada de aproximadamente 4,4 μm , enquanto que para as amostras anodizadas em ácido sulfúrico, a espessura da camada anodizada foi de aproximadamente 3,6 μm . Para os autores, a adição de cério IV provavelmente melhorou a transferência de carga em soluções ácidas e o transporte iônico próximo ao anodo, promovendo um aumento da taxa de formação do filme de óxido na liga AA2024.

Figura 5.7 – Micrografias das seções transversais da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d).



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5.2. Espessuras médias das camadas anódicas para a liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA e seus respectivos desvios padrão.

Banho de Anodização	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TSA	4,17	$\pm 0,16$
MoTSA	5,04	$\pm 0,06$
CeTSA	2,98	$\pm 0,25$
MnTSA	2,70	$\pm 0,20$

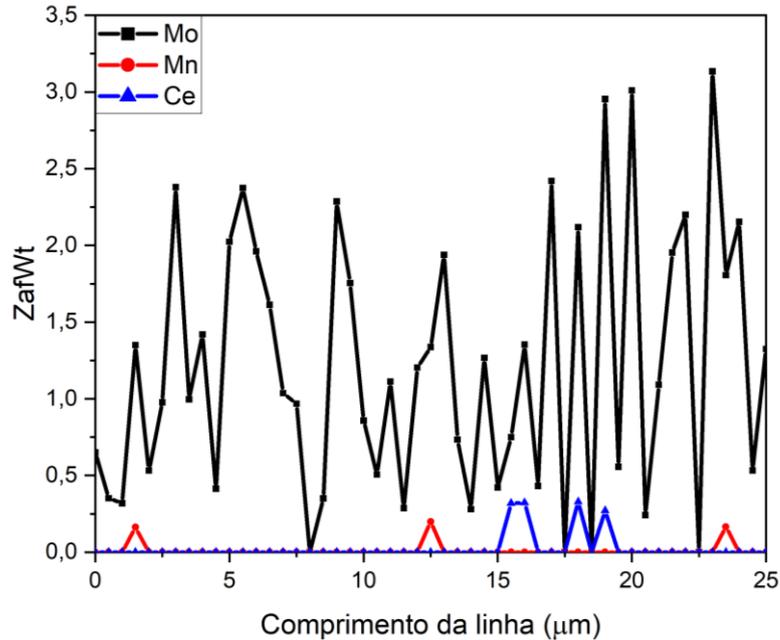
Fonte: Próprio Autor.

Com a finalidade de identificar se houve incorporação dos modificantes na microestrutura das camadas anodizadas, análises por EDS em linhas da camada anodizada, com aproximadamente 25 μm de comprimento, paralela ao substrato, foram realizadas nas camadas produzidas em MoTSA, CeTSA e MnTSA, os resultados obtidos para as espécies Mo, Ce e Mn estão apresentados na Figura 5.8. Os resultados mostram incorporação de uma maior quantidade de molibdênio em comparação com o cério e com o manganês, que foram incorporados apenas como elementos traço, distribuídos de modo não uniforme, e apresentando teores semelhantes. Mourtalier et al. (2002) verificaram que, na anodização galvanostática da liga AA2024 em H_2SO_4 , a incorporação de íons molibdato ou cério em filmes anódicos ocorreu devido a uma série de processos complexos, como o transporte de espécies móveis perto da interface, adsorção específica nas bases de poros e migração para óxido crescente. Em ácido sulfúrico, espécies de molibdênio foram identificadas como grandes íons poliméricos. Devido à presença dessas espécies de grande porte, a mobilidade e a condutividade iônica do eletrólito diminuiu. Ao contrário, as pequenas espécies de cério aumentaram a condutividade iônica da solução (MOURTALIER et al., 2002).

A condutividade dos eletrólitos é um parâmetro que indica o transporte de carga realizado principalmente por movimentos de íons. Consequentemente, o consumo de prótons resulta em uma diminuição da condutividade específica e no aumento do pH do banho de anodização (SCHNEIDER e KREMMER, 2014). A Tabela 5.3 apresenta os valores de pH e condutividade do banho de TSA na ausência e presença dos modificantes após o processo de anodização. Observa-se que, mesmo sendo valores

muito baixos, a presença dos modificantes aumentou levemente o pH da solução, enquanto que os valores de condutividade diminuíram, exceto para a solução de CeTSA, que aumentou, corroborando o que foi constatado por Moutarlier et al. (2002).

Figura 5.8 – Análise por EDS dos elementos Mo, Ce e Mn incorporados na camada porosa das amostras anodizadas em MoTSA, CeTSA e MnTSA, respectivamente.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5.3 – Valores de pH e condutividade das soluções de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA após a anodização da liga AA2024-T3 clad.

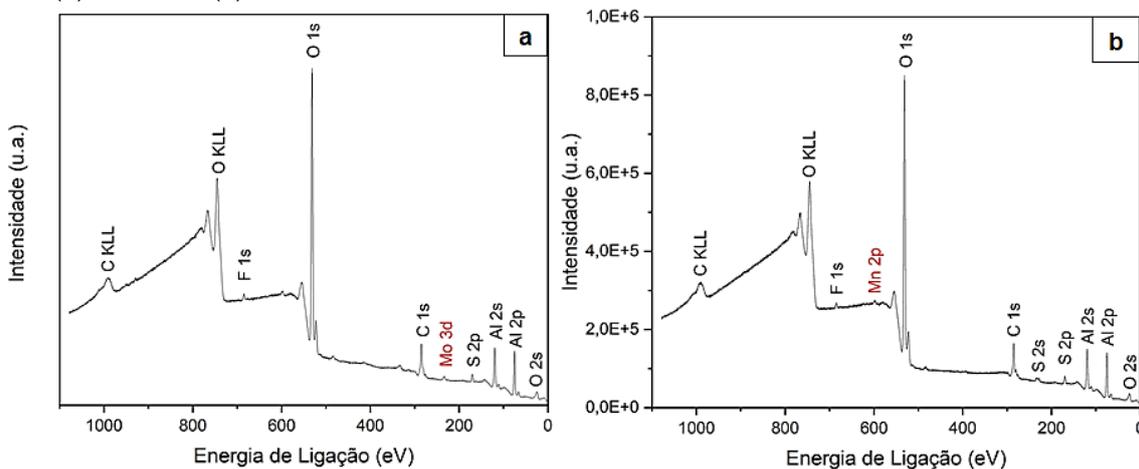
Banho de Anodização	pH	Condutividade (mS/cm)
TSA	0,45	72,4
MoTSA	0,52	68,7
CeTSA	0,65	79,4
MnTSA	0,59	62,5

Fonte: Próprio Autor.

5.1.2. Caracterização da Camada Superficial por Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

Análises da composição e estado químico na superfície da liga clad AA2024-T3 anodizada na ausência e presença dos modificantes foram realizadas utilizando XPS. A Figura 5.9 apresenta os espectros de varredura exploratória das amostras anodizadas em MoTSA e MnTSA, onde todos os elementos (O, Al, S, Mo/Mn) foram detectados. Devido à não detecção de Ce, os resultados obtidos por XPS das amostras anodizadas em CeTSA estão apresentadas nas Figuras A.1 e A.2 no Anexo A.

Figura 5.9 - Espectros XPS de varredura exploratória das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizadas em (a) MoTSA e (b) MnTSA.

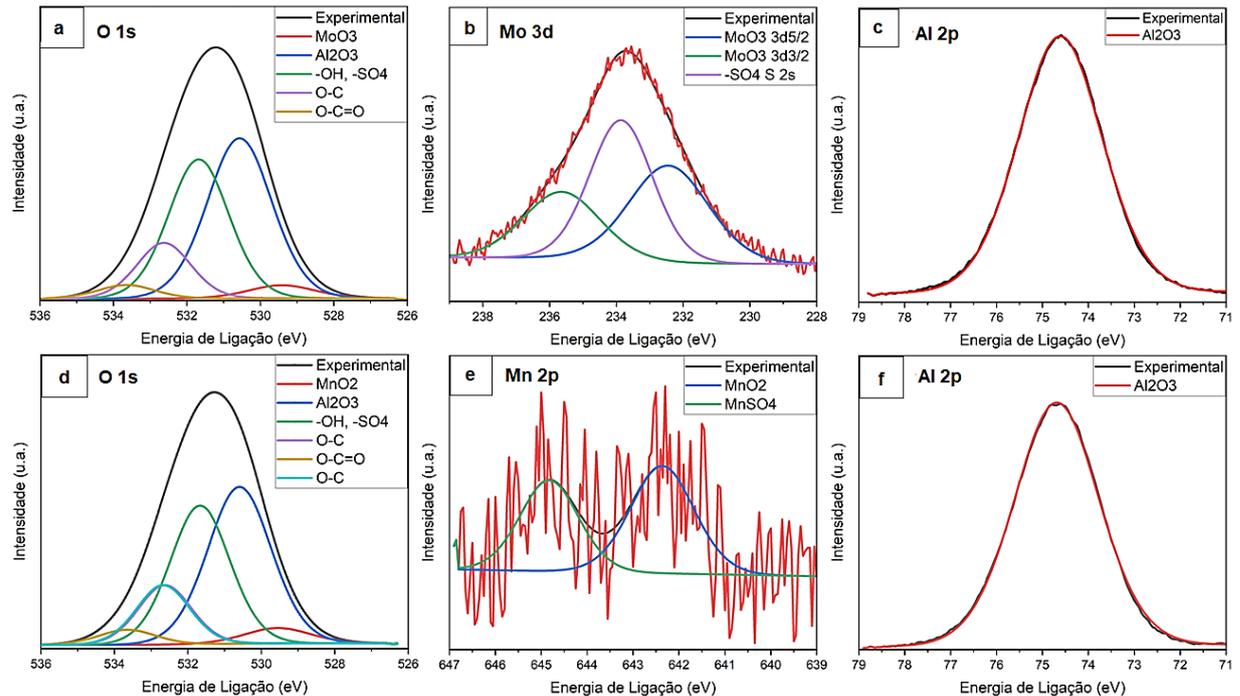


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 5.10 apresenta os espectros de alta resolução para as amostras anodizadas em MoTSA e MnTSA. Para os dois inibidores, os picos deconvoluídos dos espectros de oxigênio foram atribuídos, na região de baixa energia, às ligações O-Mn e O-Mo (Figura 5.10 (a) e (c)). O pico em 530,6 eV corresponde ao Al_2O_3 , e em 531,7 eV aos grupos hidroxila (Al-OH) e SO_4 . A parte do oxigênio que está ligado com carbono (picos do C 1s da Figura 5.9) proveniente da contaminação superficial (medidas *ex-situ*) aparece sob a forma de grupos O-C em ~532,6 eV e O-C=O em ~533,6 eV. O componente principal do carbono da contaminação superficial em ~285 eV está relacionado com hidrocarbonetos (C-H), os grupos oxigenados de álcool/éter (O-C) e hidroxila (O-C=O) aparecem em 286,4 eV e 289,2 eV, respectivamente (deconvolução não apresentada). O espectro do alumínio apresenta um único componente, correspondendo ao Al_2O_3 . Por sua vez, o espectro com baixa razão intensidade/ruído do Mn 2p (Figura 5.10 (d)) foi deconvoluído em dois componentes

relacionados às espécies MnO_2 (642,4 eV) e MnSO_4 (644,8 eV). O espectro de estrutura fina de spin-órbita ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ e $\text{Mo } 3d_{3/2}$), com componentes separados por 3,2 eV, que coincide com espectro de S 2s de grupos de sulfato (SO_4) em 233,8 eV, corresponde à fase MoO_3 em 232,4 eV ($\text{Mo } 3d_{5/2}$) (Figura 5.10(b)) (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; MOUDER et al., 1992)

Figura 5.10 - Espectros de alta resolução obtidos por XPS das amostras da liga AA2024-T3 anodizadas em MoTSA (a, b, c) e em MnTSA (d, e, f).



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 5.4 apresenta as composições atômicas determinadas a partir de espectros de alta resolução. Todas as amostras apresentaram concentrações similares de alumínio e oxigênio, correspondentes com a estequiometria do Al_2O_3 ; o carbono é originário de hidrocarbonetos aderidos por contaminações superficiais. As concentrações de Mn e Mo estão ligeiramente acima do limite de detecção da técnica, e o Ce não foi identificado. Os resultados mostram uma baixa incorporação dos inibidores à camada de óxido, porém com maior teor de Mo, em concordância com os resultados de MEV-EDS.

Tabela 5.4 – Composição atômica superficial das amostras anodizadas em MnTSA, MoTSA e CeTSA.

Amostra / Elementos	MnTSA	MoTSA [at.%]	CeTSA
O (O 1s)	50,2	51,7	51,5
C (C 1s)	13,9	13,8	14,7
Al (Al 2p)	33,6	34,4	34,8
Mn (Mn 2p _{3/2})	0,05	-	-
Mo (Mo 3d)	-	0,15	-
Ce (Ce 3d)	-	-	*
S (S 2p)	2,1	-	-

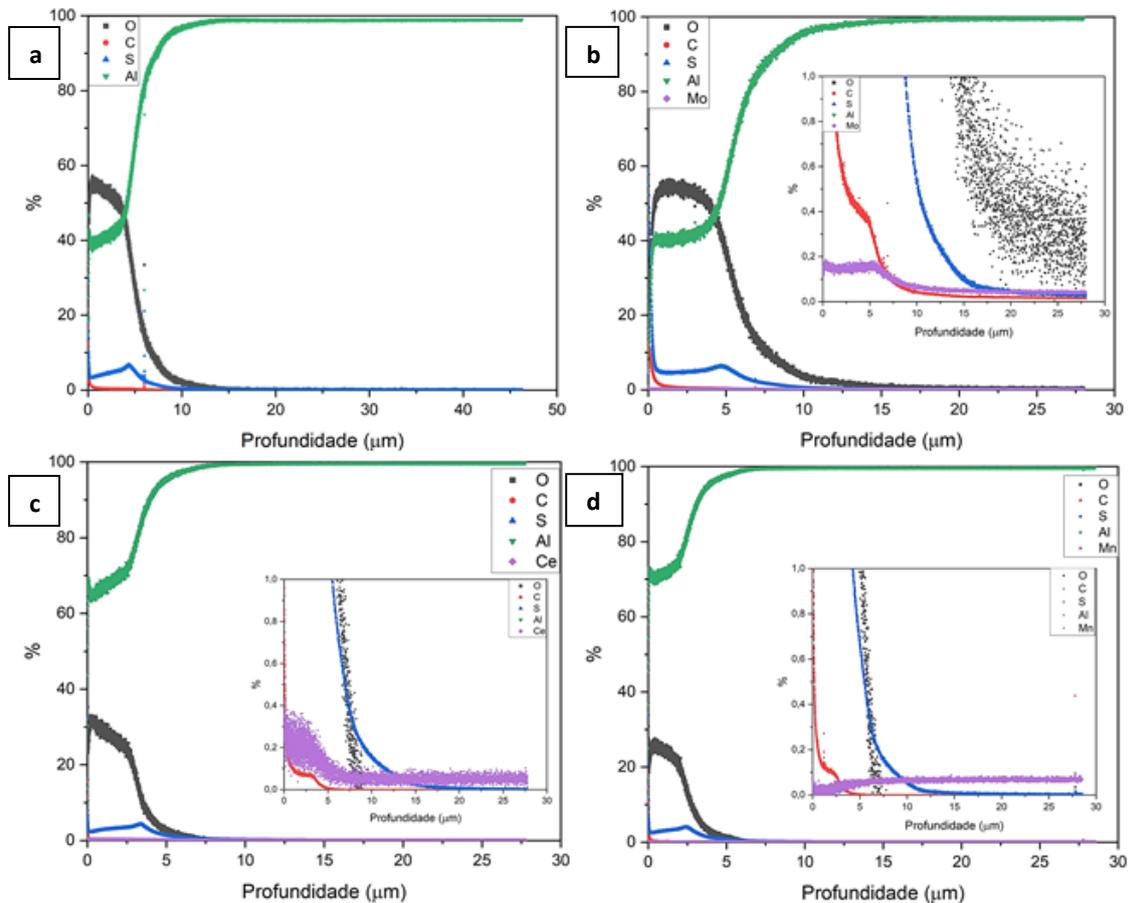
* Abaixo do limite de detecção < 0,05 at.%

Fonte: Próprio Autor.

5.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES)

A Figura 5.11 apresenta os perfis em profundidade dos elementos obtidos por GDOES para as amostras da liga AA2024-T3 clad anodizadas em TSA na ausência (Figura 5.11 (a)) e na presença dos modificantes: molibdato (Figura 5.11 (b)), cério (Figura 5.11 (c)) e permanganato (Figura 5.11 (d)). Analisando os perfis do alumínio e do oxigênio, podem-se diferenciar duas regiões desde a superfície da amostra. A primeira corresponde à camada de óxido porosa, representada por uma intensidade quase constante de alumínio que, ao se aproximar do substrato, sofre aumento gradual, enquanto que o oxigênio também apresenta uma intensidade inicialmente quase constante seguida de um decréscimo à medida que se aproxima do substrato. Além disso, foi possível detectar enxofre proveniente do ácido sulfúrico da solução de anodização na região correspondente à camada anodizada, o que concorda com a literatura no que diz respeito à incorporação de íons sulfato na camada (CAPELOSSI et al., 2014). Os limites dessas regiões, correspondentes à interfase entre a camada de óxido porosa e o substrato, confirmam a espessura da camada de anodização, sendo de aproximadamente 4,1 μm , 4,5 μm , 2,7 μm e 2,1 μm para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA, em boa concordância com os valores obtidos a partir das micrografias de seção transversal (Tabela 5.2).

Figura 5.11 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em (a) TSA, (b) MoTSA, (c) CeTSA e (d) MnTSA.



Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra anodizada em MoTSA (Figura 5.11 (b)) e em CeTSA (Figura 5.11 (c)), observa-se uma intensidade do molibdênio e do cério, respectivamente, o que indica incorporação destes elementos na camada de óxido. Nota-se também que, para a amostra MoTSA, na interfase entre a camada de óxido e o substrato metálico ocorre um pequeno pico na intensidade do Mo, o que pode indicar uma interação com a camada barreira e/ou com o substrato, tendência semelhante também é observada para o perfil do enxofre. Garcia-Rúbio et al. (2009) investigaram amostras de AA2024 anodizadas em TSA com a adição de 0,25M de molibdato de sódio utilizando a técnica de GDOES e detectaram a presença do Mo em toda a espessura do filme de óxido. Os autores também notaram que a presença de íons sulfato decorre de sua incorporação no filme de alumina na interface base/filme e da mobilidade interna. A mobilidade interna relativa das espécies de sulfato é inferior à do oxigênio, resultando em uma região de alumina relativamente pura dentro das regiões internas do material.

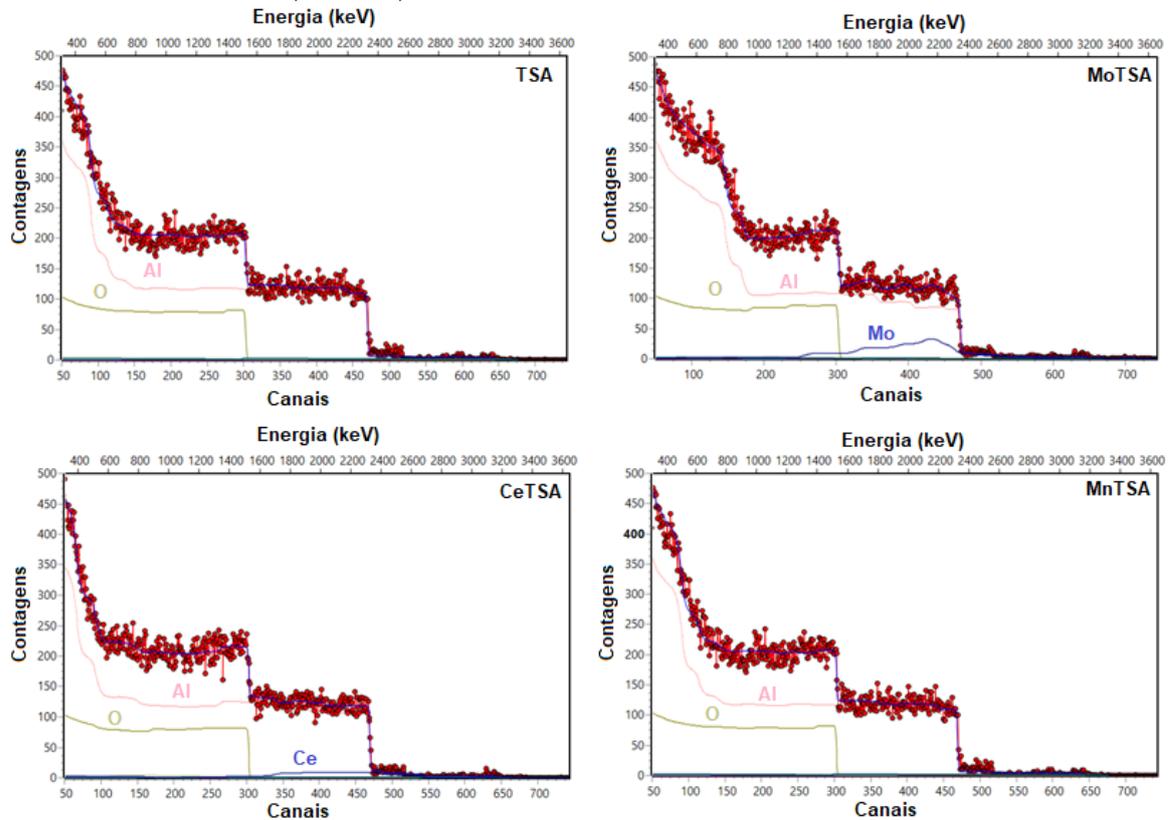
A amostra anodizada em MnTSA (Figura 5.11(d)) apresentou perfis dos diferentes elementos semelhantes à amostra anodizada em TSA (Figura 5.11 (a)), na qual o manganês exibe intensidade constante nas duas regiões, e sem picos significativos, indicando que a técnica não conseguiu detectar a presença de manganês na camada anodizada.

5.1.4 Caracterização por Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS)

A técnica de RBS também foi utilizada para analisar a incorporação dos inibidores na camada anodizada. A Figura 5.12 mostra os espectros experimentais e simulados, obtidos com o auxílio do software SIMNRA, para as amostras de TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Em todas as amostras foi possível detectar os sinais dos elementos Al e O, correspondentes à camada de óxido. A análise dos filmes formados consiste em duas regiões distintas: uma região interna adjacente à interface alumínio/camada anódica, que corresponde à interface entre o filme e a camada clad, localizada aproximadamente no canal 100 e outra região mais externa, que corresponde à camada de óxido de alumínio, localizada entre os canais 100-500.

A amostra MnTSA apresentou espectros semelhantes aos espectros da amostra de TSA, sem a presença de picos ou patamares referentes ao Mn. Na amostra de MoTSA foi possível detectar um patamar entre os canais 250-470, enquanto que a amostra de CeTSA apresentou um patamar entre os canais 300-470, que se referem ao Mo e Ce, respectivamente, incorporados na camada de óxido, como para as demais técnicas utilizadas, embora em baixa intensidade, os resultados indicam uma incorporação mais eficiente do Mo. A técnica não identificou a presença dos inibidores na superfície das amostras.

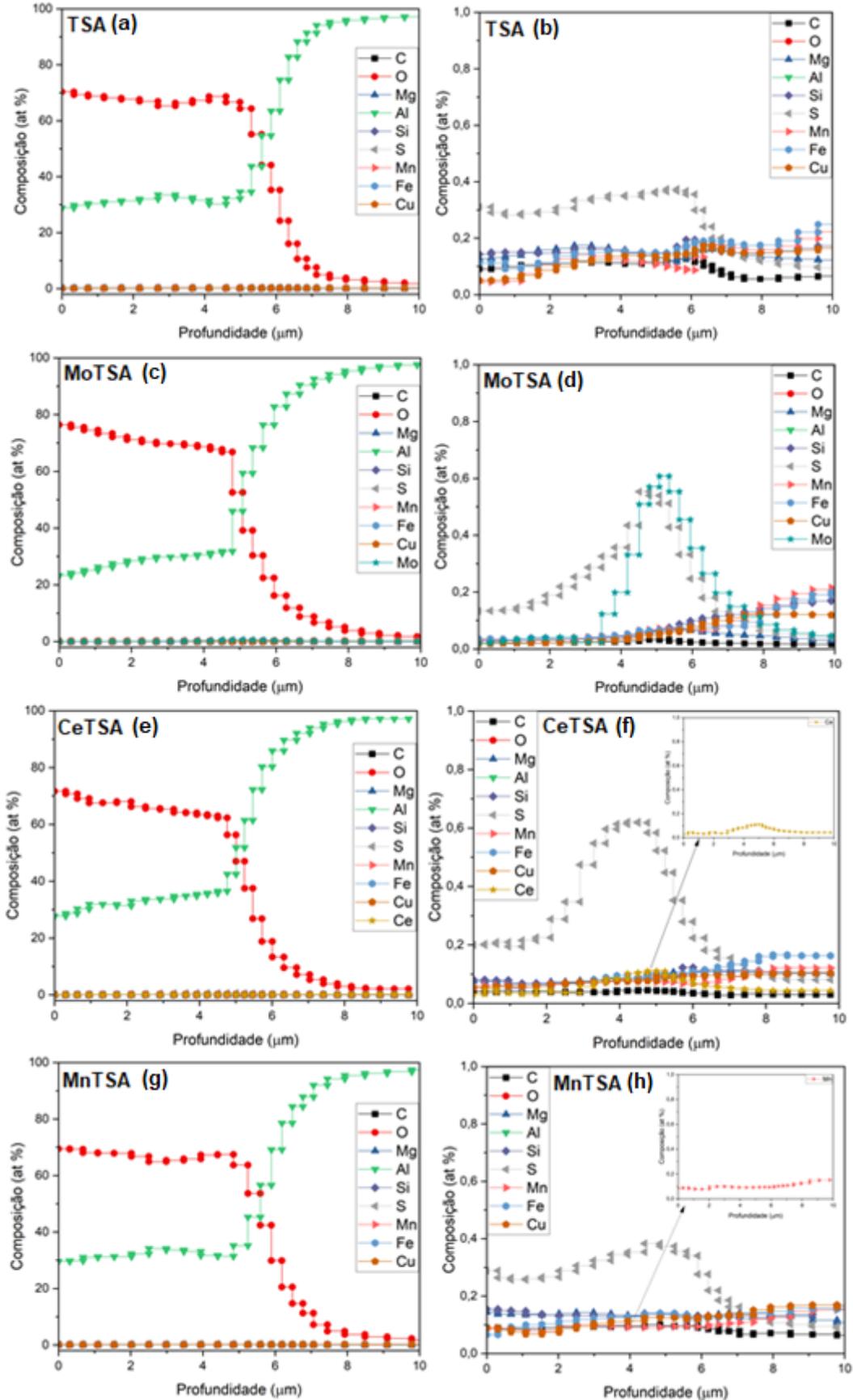
Figura 5.12 - Espectros RBS experimental e com ajuste elemental para as amostras de AA2024-T3 clad anodizadas em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA.



Fonte: Próprio autor.

Os perfis de concentração obtidos por meio da análise de RBS estão apresentados na Figura 5.13. Também fica evidente a formação de duas regiões: uma região com concentrações quase constantes de Al e O, em proporções atômicas correspondentes a composição da alumina (Al_2O_3), e outra região com predominância de alumínio na sua composição, mas com a presença de alguns intermetálicos, referente a camada clad. O enxofre foi detectado em todas as amostras, com um aumento da sua concentração na região equivalente ao fundo dos poros da camada de óxido (DEL OLMO et al., 2021; PRADA RAMIREZ et al., 2020). A amostra de MnTSA apresentou perfil de profundidade semelhante à amostra de TSA, com a ausência de picos que indiquem a detecção da presença do Mn. As amostras de MoTSA e CeTSA apresentaram, próximo a interface da camada de óxido e a camada clad, um aumento de intensidade dos elementos Mo e Ce, respectivamente, indicando a incorporação destes elementos na camada anódica, porém, com maior intensidade para o Mo, confirmando a incorporação mais consistente deste elemento. Todos esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos por GDOES.

Figura 5.13 - Perfis de concentração em profundidade obtidos por RBS da liga AA2024-T3 anodizada em TSA (a, b), MoTSA (c, d), CeTSA (e, f) e MnTSA (g, h). Os espectros (b), (d), (f) e (h) representam expansões dos elementos traços em (a), (c), (e) e (g), respectivamente.



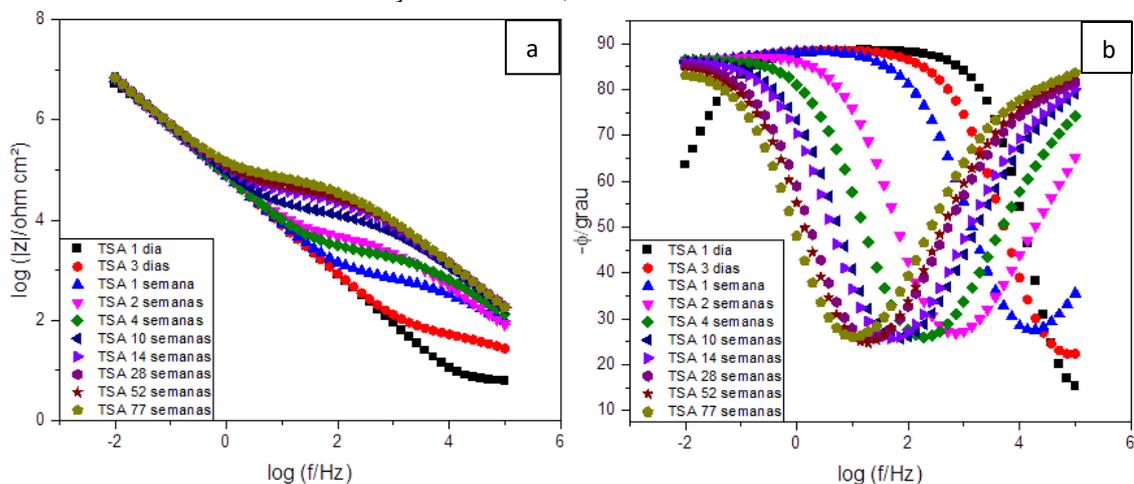
Fonte: Próprio autor.

5.2. Avaliação por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA na ausência e presença dos modificantes.

Ensaio de EIS para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA foram realizados em função do tempo de imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 0,5M. Os experimentos foram realizados até 12960h (77 semanas), 14568h (86 semanas), 960h (6 semanas) e 5184h (31 semanas) de imersão para o TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA, respectivamente, tendo sido interrompidos quando falhas visuais devido à corrosão localizada foram detectadas na superfície das amostras.

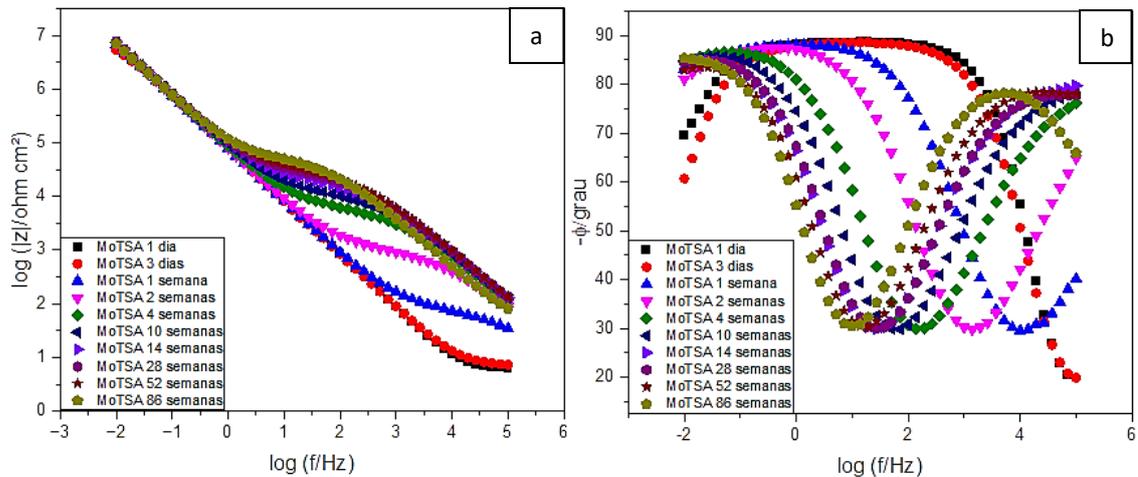
As Figuras 5.14 a 5.17 apresentam os diagramas de Bode da liga AA2024-T3 clad nos diferentes banhos de anodização. O módulo de impedância em baixas frequências (BF) permaneceu constante com o aumento do tempo de imersão, exceto para as amostras anodizadas em MnTSA que apresentaram aumento do módulo de impedância até 2 semanas de ensaio antes de estabilizar (Figura 5.17). Para as regiões de altas (AF) a médias (MF) frequências, observa-se um aumento progressivo do módulo de impedância a partir de 3 dias para as amostras anodizadas em TSA, 1 semana para as amostras anodizadas em MoTSA e CeTSA e 2 semanas para as amostras anodizadas em MnTSA. Este comportamento indica uma maior dificuldade de passagem da corrente e, segundo a literatura está relacionado com a selagem parcial dos poros (LOPEZ et al., 2006; HU et al., 2015).

Figura 5.14 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA em solução de NaCl 0,5M durante 77 semanas.



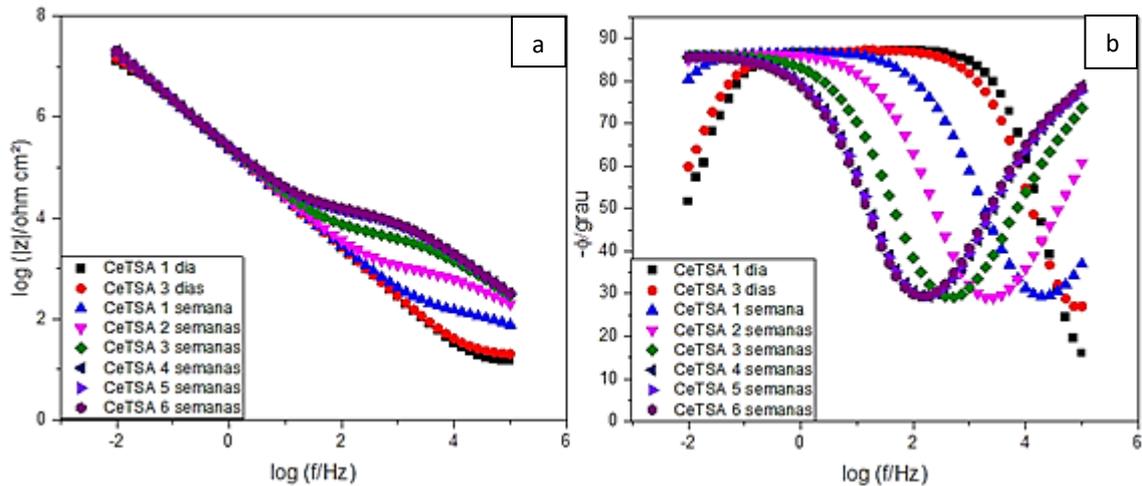
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.15 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MoTSA em solução de NaCl 0,5M durante 86 semanas.



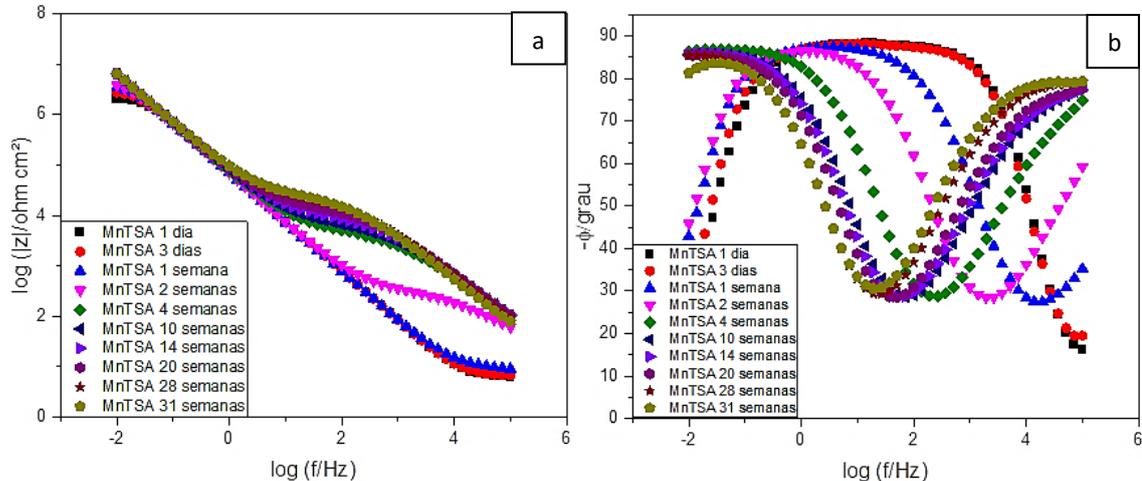
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.16 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em CeTSA em solução de NaCl 0,5M durante 6 semanas.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.17 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MnTSA em solução de NaCl 0,5M durante 31 semanas.

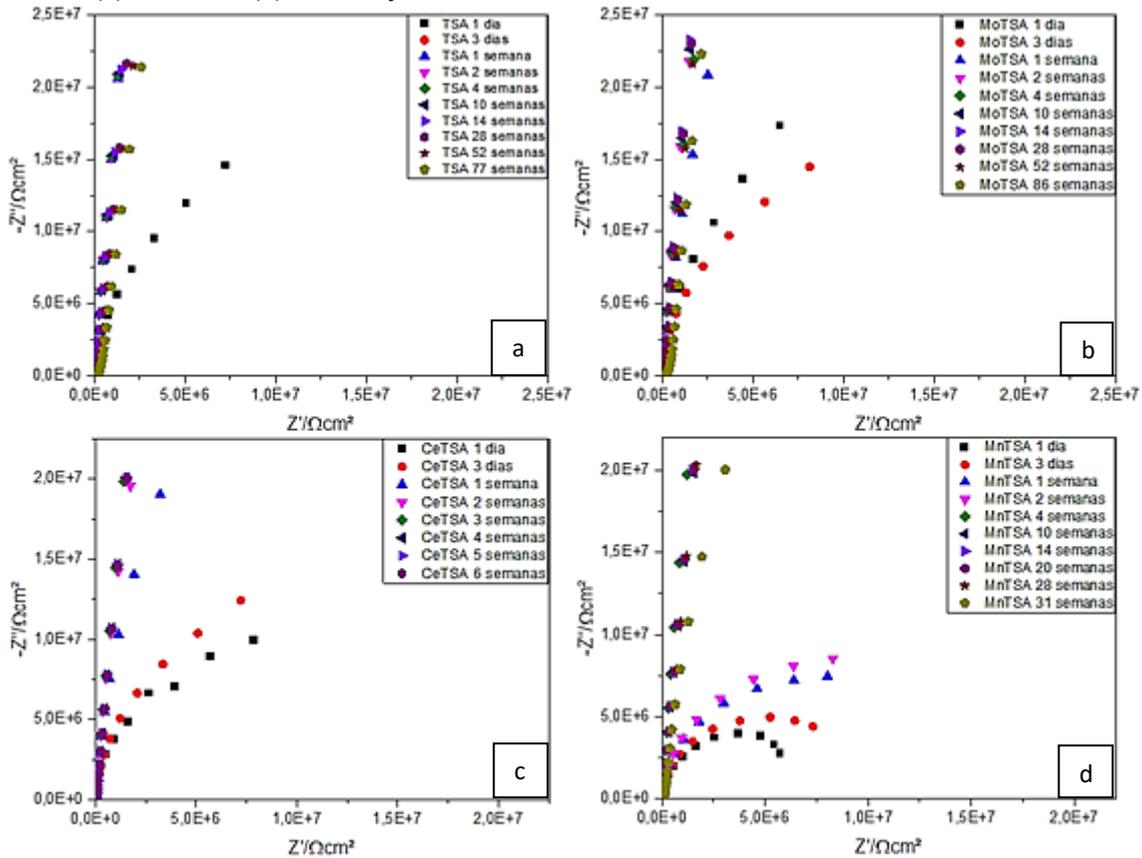


Fonte: Próprio Autor.

Os diagramas de ângulo de fases mostram a presença de apenas uma constante de tempo nos primeiros 3 dias de imersão para todas as amostras. Quando a camada anodizada não selada é exposta ao meio agressivo, inicialmente, o poro está aberto e totalmente preenchido pela solução e não ocorre a formação de grandes quantidades de produtos de corrosão em seu interior. Assim, a resposta da interface é constituída por uma única constante de tempo que caracteriza a resposta da camada barreira. Porém, com o tempo de ensaio, uma segunda constante de tempo começa a ficar evidente em AF, a qual se torna cada vez mais definida e com características mais capacitivas (maiores ângulos de fase) para maiores tempos de ensaio. Esta evolução está associada ao aumento da precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros com o tempo de ensaio, aumentando a dificuldade de passagem da corrente. Em virtude do preenchimento mais efetivo dos poros com produtos de corrosão, aumenta a resistência à passagem da corrente, conseqüentemente, o ângulo de fases associado a este fenômeno aumenta progressivamente sua resposta capacitiva e melhora a sua definição e separação em relação à resposta em baixas frequências (BF), associada à resposta da camada barreira. Esta interpretação é reforçada 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 (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2016). Destaca-se que a camada barreira mantém suas propriedades protetoras, já que não ocorre queda no valor do módulo de impedância.

Na Figura 5.18 é apresentada a evolução dos diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem e com a presença dos modificantes para os diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5M. Pode-se observar que nas primeiras horas de ensaio, as amostras apresentaram valores mais baixos de impedância e pouca estabilidade. Porém, em tempos maiores, estas apresentaram comportamento estável e semelhantes. As amostras anodizadas em CeTSA e MnTSA apresentaram valores mais baixos de impedância quando comparadas às amostras TSA e MoTSA, aspecto que pode ser observado tanto pelo menor módulo de impedância para estas amostras nos tempos iniciais de imersão como na comparação entre as escalas do diagrama.

Figura 5.18 - Diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA (a), MoTSA (b), CeTSA (c) e MnTSA (d) em solução de NaCl 0,5M.

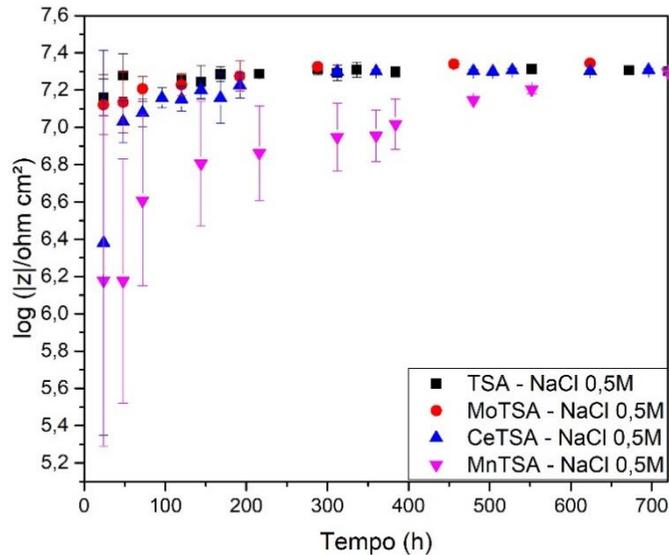


Fonte: Próprio Autor.

As Figura 5.19 e 5.20 apresentam a evolução do módulo de impedância em BF (10 mHz) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M. Na Figura 5.19, que corresponde ao período inicial da imersão, até 720h (1 mês), as amostras anodizadas em TSA e MoTSA apresentaram comportamentos semelhantes e estáveis, enquanto que as amostras anodizadas em CeTSA e MnTSA apresentaram, inicialmente, comportamento pouco estável, sendo que esta última apresentou aumento gradativo do valor do módulo de impedância em BF. Entretanto, na Figura 5.20, que corresponde aos tempos de imersão de 1 a 8 meses (a) e de 8 a 21 meses (b), as amostras apresentam comportamento estável com o decorrer do tempo, sendo que as amostras anodizadas em MoTSA apresentaram módulo de impedância ligeiramente superior durante todo o período de ensaio. O valor do módulo da impedância BF pode ser diretamente relacionado à resistência à corrosão efetiva do sistema e à capacidade protetora da camada de óxido (CARANGELO et al., 2016; COSTENARO et al., 2017). Assim,

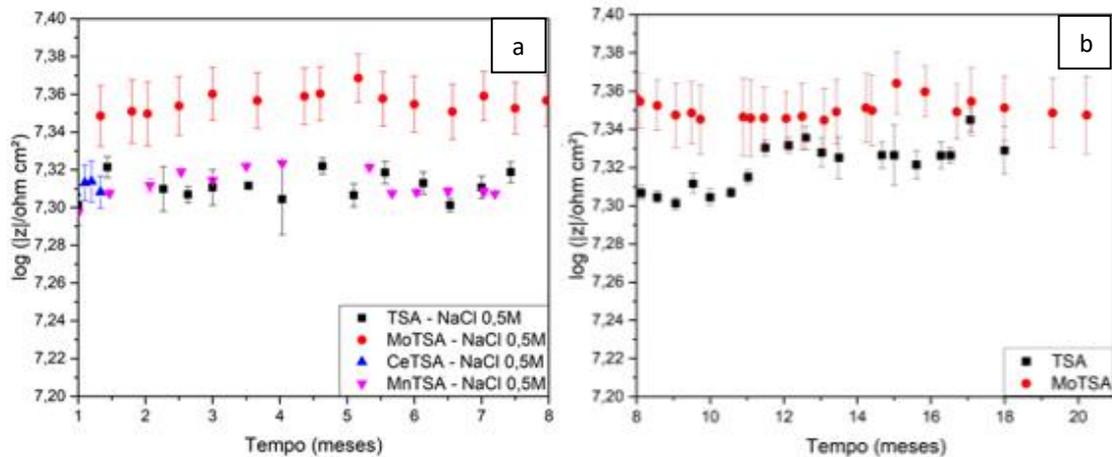
quanto maior o valor do módulo de impedância em BF, melhor a proteção contra a corrosão oferecida pelo pós-tratamento.

Figura 5.19 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA até 720h de imersão em solução de NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.20 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA para o período de 1 a 8 meses (a) e em TSA e MoTSA de 8 a 21 meses (b) de imersão em solução de NaCl 0,5M.

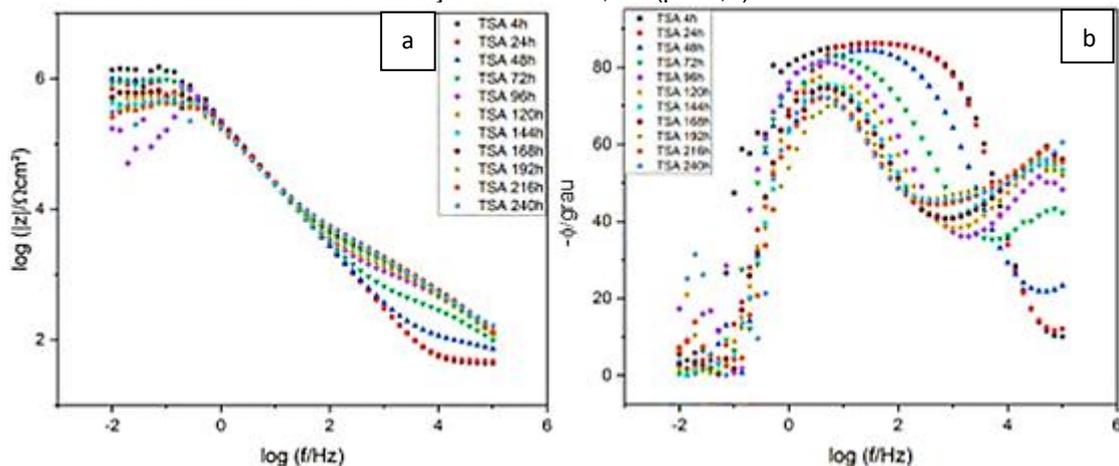


Fonte: Próprio Autor.

Os ensaios de EIS também foram realizados em solução ácida de NaCl 0,1M com pH 4,0, tendo sido interrompidos com o surgimento de falhas visuais devido à corrosão localizada na superfície das amostras. Os experimentos foram realizados até 240h (10 dias), 408h (17 dias), 336h (14 dias) e 240h (10 dias) de imersão para as amostras TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA, respectivamente. As Figuras 5.21 a 5.24 apresentam os diagramas de Bode da liga clad AA2024-T3 anodizada nos diferentes banhos de anodização e imersas na solução ácida. O módulo de impedância em BF

diminuiu com o aumento do tempo de imersão, exceto para as amostras anodizadas em MoTSA que apresentaram aumento do módulo de impedância até 48h de ensaio, o qual depois começou a diminuir (Figura 5.22). Os diagramas de ângulo de fases mostram a presença de apenas uma constante de tempo nas primeiras 48 horas de imersão para as amostras de TSA, MnTSA e CeTSA, e 72 horas para as amostras de MoTSA. Para tempos mais longos de ensaio, uma segunda constante de tempo começa a ficar evidente em AF (até aproximadamente 100 Hz) para todas as amostras, porém, com menores ângulos de fase para maiores tempos de ensaio. Concomitantemente, observa-se um aumento progressivo do módulo de impedância nesta região. Como já discutido anteriormente, para amostras não previamente seladas, o aparecimento de uma constante de tempo nesta região de frequências está associado à precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros (LOPEZ et al., 2006; CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2016), porém, diferentemente do comportamento observado nas amostras imersas em solução neutra, os produtos de corrosão precipitados interagem facilmente com o eletrólito, permitindo a penetração de espécies agressivas e, conseqüentemente, não são protetores. Estas hipóteses são suportadas, respectivamente, pela queda progressiva do comportamento capacitivo na região AF e pela queda contínua do módulo de impedância no limite BF.

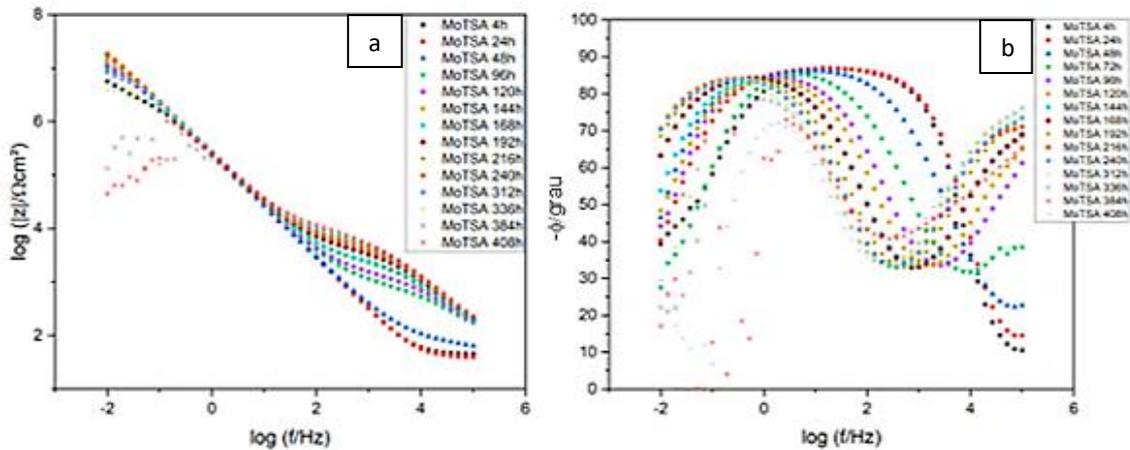
Figura 5.21 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).



Fonte:

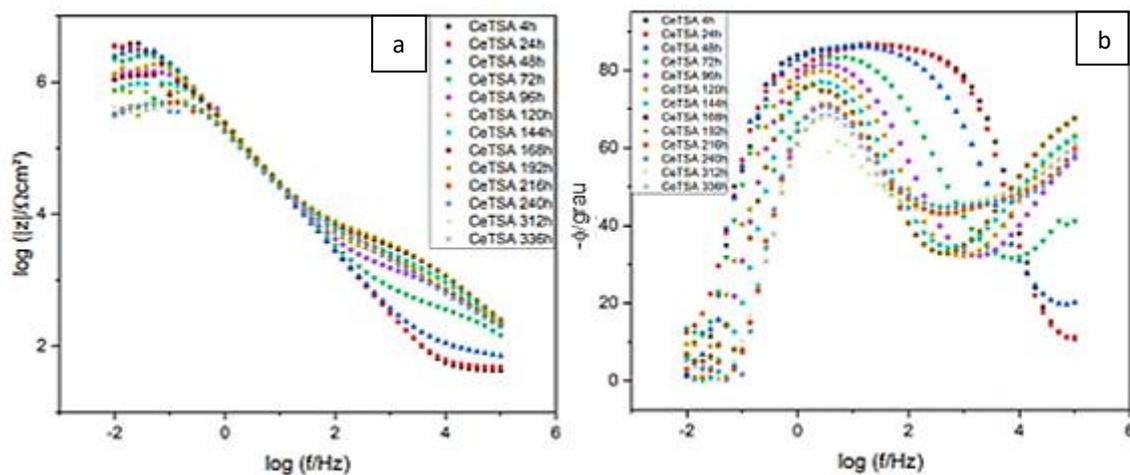
Próprio Autor.

Figura 5.22 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MoTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).



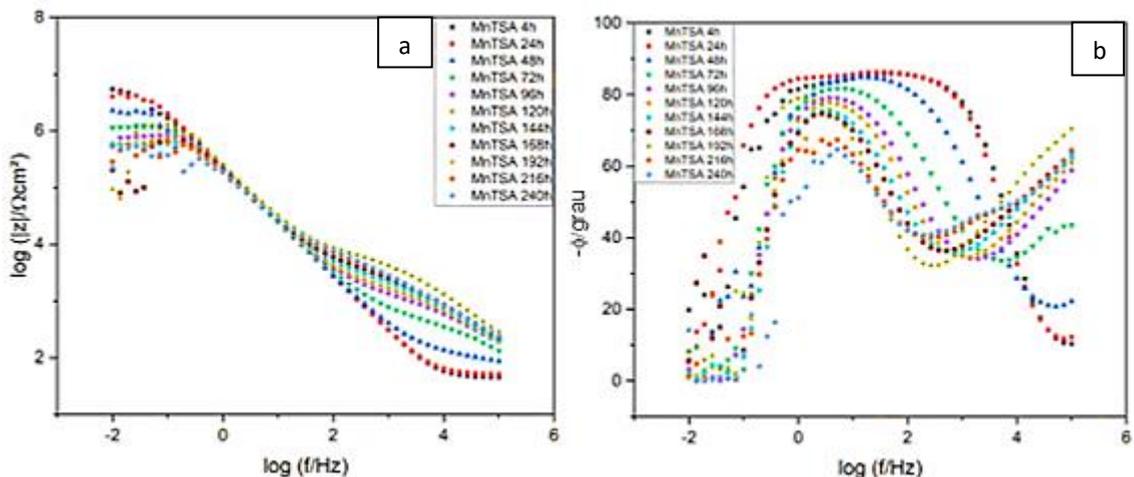
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.23 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em CeTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.24 – Diagramas de Bode: Módulo de Impedância (a) e Ângulo de Fases (b) para a liga AA2024-T3 clad anodizada em MnTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).

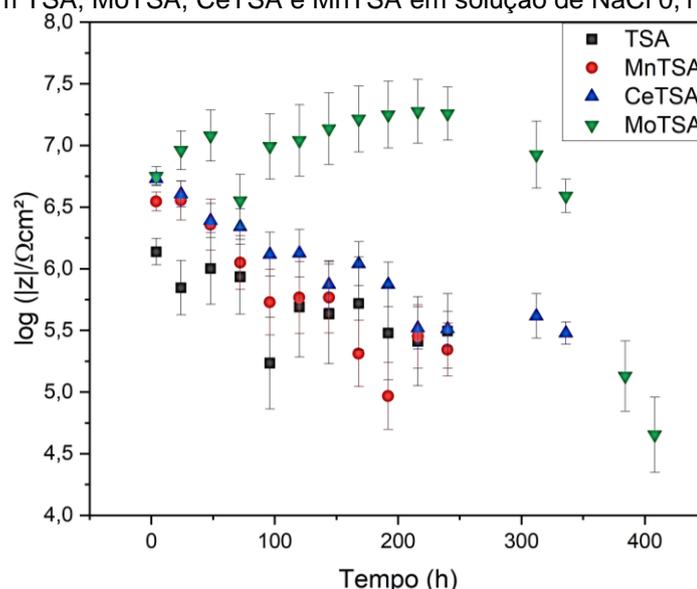


Fonte: Próprio Autor.

O módulo de impedância em BF das amostras anodizadas está apresentado na Figura 5.25. As amostras anodizadas em TSA, CeTSA e MnTSA exibiram uma diminuição do módulo de impedância com o aumento do tempo de imersão, enquanto que as amostras anodizadas em MoTSA apresentaram aumento do módulo de impedância até 48h de ensaio, seguido de um comportamento estável até 240h, quando então começou a diminuir. As amostras de CeTSA apresentaram maiores valores de módulo de impedância quando comparado com as amostras de TSA e MnTSA, sendo esta uma tendência diferente da verificada em meio neutro. De acordo com Mourtalier et al. (2002), o cério possui um melhor desempenho na imersão em soluções ácidas.

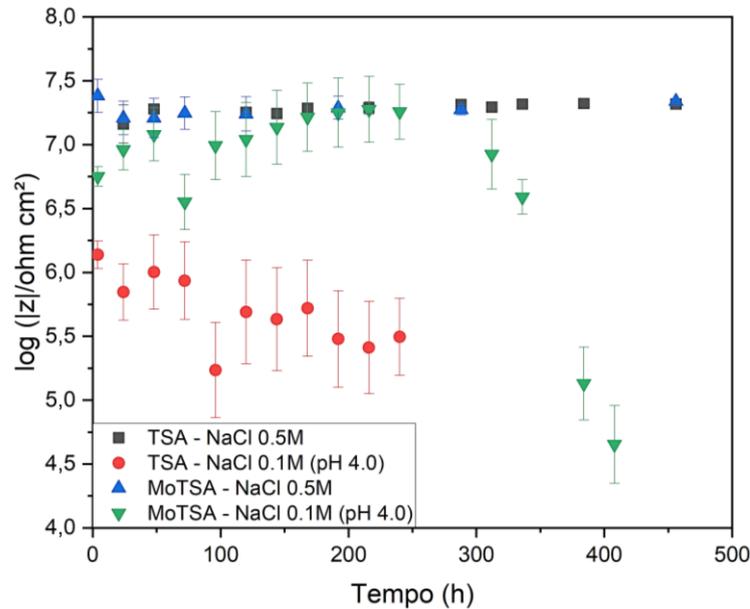
A Figura 5.26 apresenta a comparação entre os módulos de impedância BF (10 mHz) nas soluções ácida e neutra para as amostras TSA e MoTSA, o tempo de representação está limitado à falha dos ensaios realizados em solução ácida. Observa-se que até aproximadamente 240 h de ensaio (10 dias) as amostras MoTSA exibem módulo de impedância semelhantes nas duas soluções, enquanto, claramente, o módulo de impedância para a amostra TSA é inferior na solução ácida durante todo o período de teste. Este resultado corrobora com a maior capacidade protetora e estabilidade da camada anodizada modificada com Mo, e aponta para a potencialidade deste tratamento como metodologia de proteção.

Figura 5.25 – Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.26 – Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA e MoTSA em solução de NaCl 0,5M e 0,1M (pH 4,0).



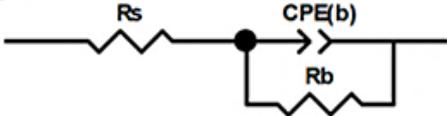
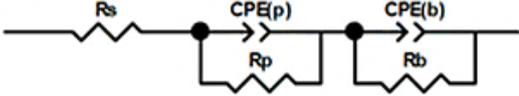
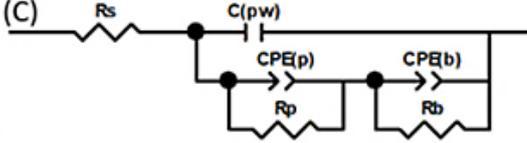
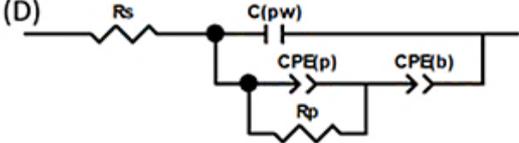
Fonte: Próprio Autor.

5.3. Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância

A avaliação da evolução da resistência à corrosão das diferentes amostras foi realizada através do ajuste com circuitos elétricos equivalentes (CEEs) dos diagramas de impedância. Através deste procedimento é possível quantificar de modo mais preciso a evolução da resistência à corrosão das amostras associando-a a variações de processos físicos ou físico-químicos ocorrendo na interface (HITZIG et al.,1984).

A Figura 5.27 apresenta os CEEs utilizados para o ajuste dos diagramas de impedância em solução de NaCl 0,5M. Na Figura também são identificadas as amostras para as quais cada circuito foi utilizado assim como o tempo de ensaio correspondente ao primeiro diagrama ajustado com cada circuito.

Figura 5.27 – Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para o ajuste dos diagramas de EIS das amostras da liga AA2024-T3 clad anodizada nos diferentes banhos e imersas na solução de NaCl 0,5M. Os tempos indicam o primeiro diagrama ajustado com o circuito equivalente correspondente.

<p>(A)</p> 	<p>TSA: 24h MoTSA: 24h MnTSA: 24h CeTSA: 24h</p>
<p>(B)</p> 	<p>TSA: 120h MoTSA: 168h MnTSA: 216h CeTSA: 120h</p>
<p>(C)</p> 	<p>TSA: 168h MnTSA: 312h</p>
<p>(D)</p> 	<p>TSA: 336 - 12960h MoTSA: 288 - 14568h MnTSA: 720 - 5584h CeTSA: 312 - 960h</p>

Fonte: Próprio Autor.

Com relação à evolução da interface nos CEEs da Figura 5.27, para o circuito (A) considera-se a natureza aberta dos poros não selados, sem a precipitação importante de produtos de corrosão em seu interior, sendo assim, tem-se apenas a resposta da camada barreira (R_b e CPE_b). No circuito (B), considera-se a precipitação inicial de produtos de corrosão no interior dos poros (CPE_p e R_p), promovendo uma selagem parcial. Para esta condição tem-se o aparecimento de uma constante de tempo em altas frequências que representa a resistência destes produtos à passagem da corrente. No circuito (C), considera-se a deterioração das propriedades da camada porosa e uma melhora no processo de selagem, impondo uma dificuldade adicional para a passagem da corrente através dos poros, sendo necessário adicionar a capacitância da parede dos poros (C_{pw}) em paralelo para melhorar a qualidade do ajuste e diminuir os erros percentuais (RAMIREZ et al., 2019). Para o CEE (D), considera-se que o sistema possui uma resposta altamente capacitiva no interior dos poros, em consequência do processo de selagem, dificultando a projeção do arco capacitivo BF e a determinação dos valores da resistência da camada barreira, sendo assim, é necessário a omissão do R_b para a realização do ajuste.

A evolução dos parâmetros representa as alterações na resposta de EIS devido à precipitação progressiva da alumina hidratada dentro dos poros da camada anodizada não selada quando exposta a um eletrólito agressivo, levando à selagem parcial destes (GARCÍA-RUBIO et al., 2009). Os valores dos parâmetros ajustados estão apresentados nas Tabelas A.1 – A.4 no Anexo A.

A resistência R_b e a capacitância CPE_b descrevem a resposta da camada barreira, que é a principal responsável pela resistência à corrosão do sistema. A Figura 5.28 apresenta a variação dos valores de R_b . Este parâmetro aumenta com o tempo de imersão, sugerindo o reforço da camada de óxido pela interação com o eletrólito. R_b foi ajustada no máximo até 600h de ensaio, como consequência do aumento da resposta capacitiva BF, como pode ser observado nos diagramas de Nyquist (Figura 5.18). Assim, para maiores tempos de ensaio houve aumento substancial do erro associado à estimativa deste parâmetro, tornando o ajuste inadequado. Os resultados do ajuste mostram uma capacidade protetora mais pobre para a amostra MnTSA.

A Figura 5.29 mostra a variação de CPE_b em função do tempo de imersão: (a)0-5200h e (b)5200-12960h. Para todas as amostras, CPE_b diminuiu ao longo do tempo de imersão. Esse comportamento, indica que a espessura da camada barreira aumenta e/ou que a camada se torna mais compacta, o que é coerente com o aumento de R_b (GONZÁLEZ et al., 1999; RAMIREZ et al., 2019). As amostras anodizadas em MnTSA e CeTSA exibiram valores maiores de CPE_b em comparação com as amostras de TSA e MoTSA. Em geral, os valores de “n” (expoente) determinados para o elemento de fase constante associado à camada barreira apresentaram um valor igual ou superior a 0,90, sendo assim, a CPE para a camada barreira é praticamente uma capacitância pura, indicando que o sistema protetivo é bastante homogêneo e livre de defeitos (CAPELOSSI et al, 2014). Coerentemente com os resultados previamente discutidos, as amostras com melhores desempenhos apresentaram os menores valores de CPE_b .

A equação (2) foi utilizada para determinar a espessura das camadas barreiras a partir dos valores de CPE determinados pelo ajuste dos diagramas com CEEs. Em função do elevado valor de “n”, nenhuma correção foi aplicada ao valor de CPE determinado pelo ajuste, para a constante dielétrica da alumina adotou-se o valor de 10, como sugerido por González et al. (1999), sendo a permissividade do vácuo (ϵ°) igual a $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$. Como valor representativo da capacitância da camada foi

adotado o valor médio assumido no patamar da Figura 5.29, quando se considera que a camada atingiu uma configuração estável. A Tabela 5.5 apresenta os valores determinados, assim como os valores de capacitância utilizados para realizar os cálculos.

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon^{\circ}}{d} \quad (2)$$

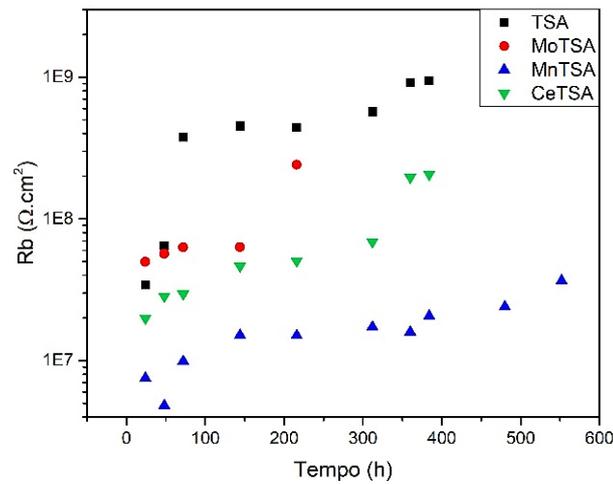
Tabela 5.5 – Valores médios da capacitância da camada barreira (CPEb) determinados a partir do ajuste dos diagramas de impedância com CEE e valores estimados da espessura da camada barreira para as amostras TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Valor estimado determinado utilizando a equação (2).

Banho de Anodização	Valor médio de CPEb (F.cm⁻².s⁽ⁿ⁻¹⁾) (Ajuste CEE)	Valor estimado da espessura da camada barreira (nm) (Equação (2))
TSA	6,39E-07	13,86
MoTSA	6,24E-07	14,19
CeTSA	6,23E-07	12,25
MnTSA	7,25E-07	12,21

Fonte: Próprio Autor.

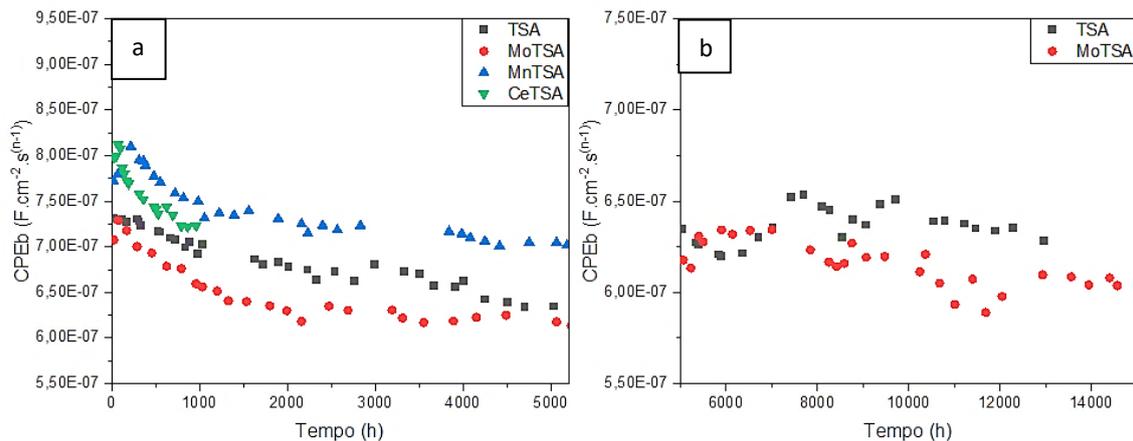
Os resultados apresentados na Tabela 5.5 mostram que, comparados com a espessura da camada barreira obtida pela anodização em TSA (13,86 nm), o processo em MoTSA apresentou um aumento na espessura (14,19 nm) enquanto que os procedimentos CeTSA (12,25 nm) e MnTSA (12,21 nm) reduziram a espessura da mesma, porém sendo semelhantes entre si. Considerando que a literatura afirma que a espessura da camada de barreira aumenta entre 1,0 e 1,5 nm.V⁻¹ (BOGDANOV et al. 1990; BREVNOV et al., 2004) e levando em consideração as modificações da composição do banho de anodização, os valores calculados estão próximos aos valores teóricos. García-Rúbio et. al. (2009) estimaram o valor da espessura da camada barreira para os banhos de TSA na ausência e presença do molibdato de sódio na liga AA2024-T3 em 14,7 e 13,6 nm, respectivamente. Os autores afirmaram que, dada a eficiência geralmente baixa da anodização de ligas contendo cobre em eletrólitos à base de ácido sulfúrico, a diminuição da condutividade e o aumento da resistência associada ao anodizar no eletrólito de TSA com a adição de molibdato explicam a espessura reduzida da camada barreira.

Figura 5.28 - Variação da resistência da camada barreira (R_b) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

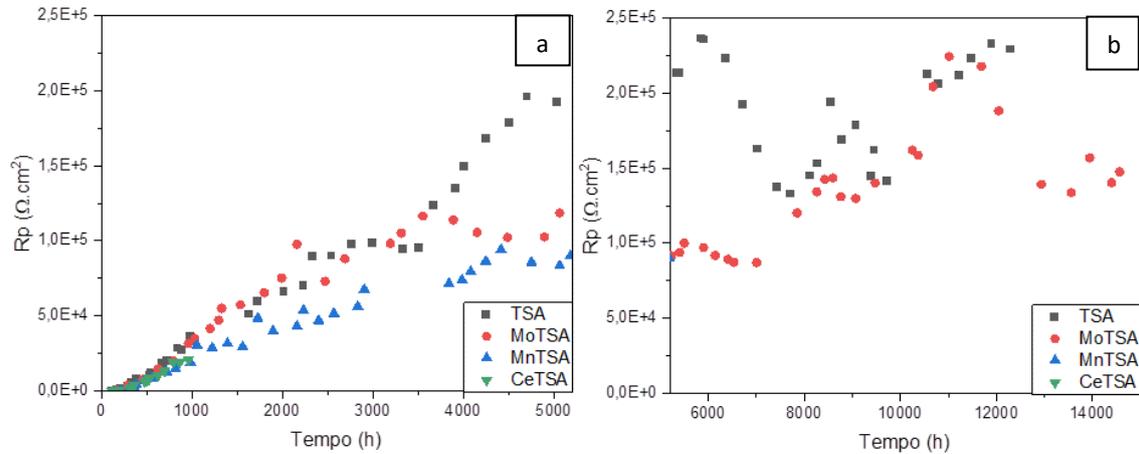
Figura 5.29 - Variação da capacitância da camada barreira (CPE_b) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão: 0-5200h(a) e 5200-14568h(b) em NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

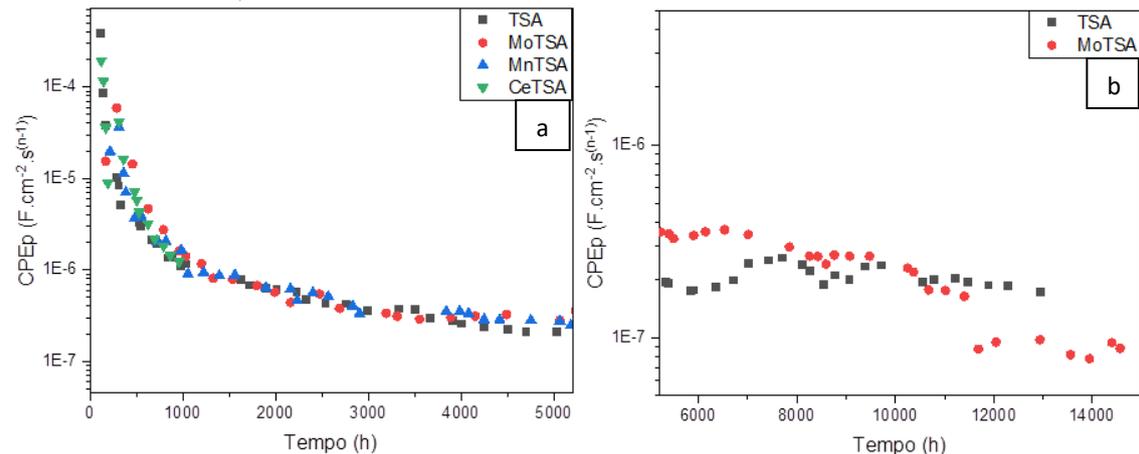
As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam os parâmetros relacionados à precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros das camadas anodizadas, R_p e CPE_p , em função do tempo de imersão: 0-5200h(a) e 5200-14568h(b). Observou-se comportamento similar para todas as amostras, com decaimento nos valores de CPE_p e aumento dos valores de R_p em função do tempo. Este comportamento está relacionado ao processo de auto selagem, que resulta em fechamento progressivo dos poros com conseqüente aumento da dificuldade de passagem de corrente, resultando nos aumentos dos valores do módulo de impedância e do ângulo de fase na região AF, e também na separação entre as constantes de tempo nos diagramas de ângulo de fases (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2016), que foram observados nos resultados de EIS para todas as condições.

Figura 5.30 - Variação da resistência da camada porosa (R_p) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

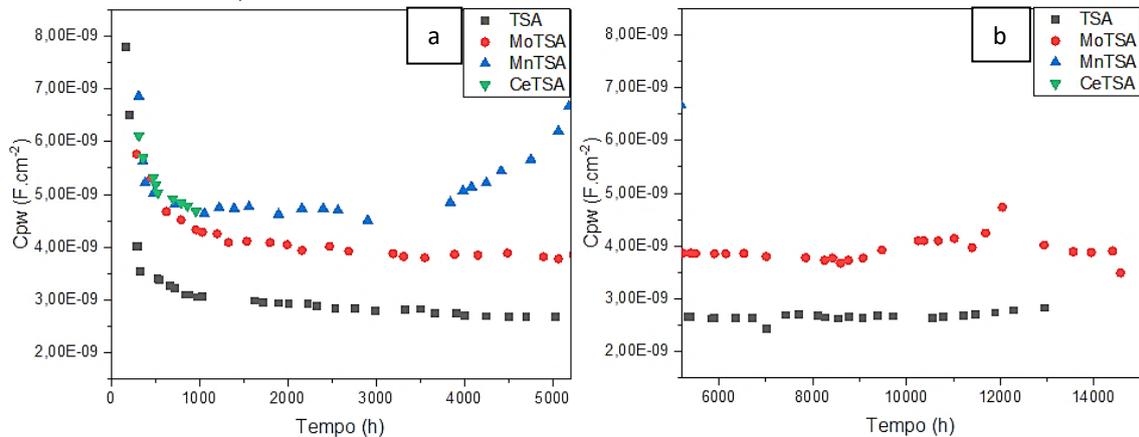
Figura 5.31 - Variação da capacitância da camada porosa (CPEp) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

O comportamento das paredes do poro (C_{pw}) é representado por um capacitor puro. Os valores de C_{pw} em função do tempo de imersão estão apresentados na Figura 5.32. No geral, observa-se um decaimento dos valores de capacitância nas horas iniciais, e em seguida, estes se tornam praticamente constantes. As amostras anodizadas em MnTSA apresentaram aumento progressivo dos valores de capacitância nos maiores tempos de ensaio, o que indica deterioração precoce.

Figura 5.32 - Variação da capacitância da parede dos poros (Cpw) para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA 0-5200h(a) e MoTSA e TSA 5200-12960h(b) em função do tempo de imersão em NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

Considerando que a parede dos poros da camada anodizada se comporta praticamente como um capacitor perfeito, e atribuindo à camada de óxido de alumínio uma constante dielétrica (ϵ) de 10 (HITZIG et al., 1984; GONZALEZ et al., 1999), e sabendo que a permissividade do vácuo (ϵ°) é uma constante igual a $8,854 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹, utilizou-se a equação (2) e a espessura da camada porosa determinada a partir das análises por MEV (Tabela 5.2) para estimar os valores de capacitância para cada sistema. Os valores determinados estão apresentados na Tabela 5.6, em comparação com o valor médio da capacitância determinado a partir do ajuste dos diagramas com CEE.

Tabela 5.6 – Valores médios da capacitância da parede dos poros (Cpw) determinados a partir do ajuste dos diagramas de impedância com CEE, e valores estimados de capacitância considerando a espessura média da camada porosa determinada a partir das análises da seção transversal por MEV (Tabela 5.2) para as amostras TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA. Valor estimado determinado utilizando a equação (2).

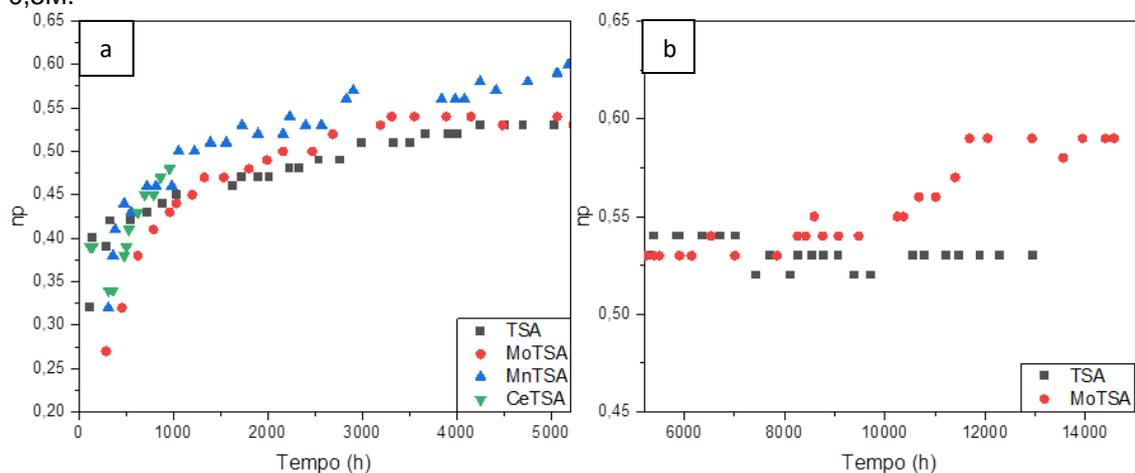
Banho de Anodização	Espessura da camada porosa (μm) (MEV)	Valor médio de Cpw (F.cm ⁻²) (Ajuste CEE)	Valor estimado de Cpw (F.cm ⁻²) (Equação (2))
TSA	4,17	2,84E-09	2,12E-09
MoTSA	5,04	3,95E-9	1,76E-9
CeTSA	2,98	5,17E-9	2,97E-9
MnTSA	2,70	5,03E-9	3,28E-9

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que, para os banhos modificados, os valores estimados de C_{pw} são aproximadamente duas vezes menores do que os valores médios obtidos pelo ajuste de circuito. Considerando que a contaminação da alumina anidra por íons sulfato aumenta a constante dielétrica por um fator de cerca de 2 (GONZÁLEZ et al., 1999), o que é bastante plausível, então os valores estimados estão de acordo com os valores médios.

Os valores de “n” (expoente) determinados para o elemento de fase constante associado aos produtos precipitados no interior dos poros (CPEp) foram próximos a 0,5, como mostra a Figura 5.33, estando de acordo com a literatura (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2016; RAMIREZ et al., 2019). Em ajuste de diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes, tais valores de expoente são normalmente associados a processos difusivos (MANSFELD e KENDIG, 1988). Porém, é provável que o expoente “n” esteja relacionado a uma distribuição vertical de constantes de tempo, como sugerido por RAMIREZ et al. (2019), pois a camada porosa não se comporta como um caminho condutor, mas sim como um isolante. Como os poros são parcialmente selados apenas durante os processos de corrosão, a corrente experimental apresenta diferentes valores de constantes dielétricas devido à heterogeneidade da composição e geometria dos produtos precipitados ao longo da extensão do poro antes de atingir o substrato no fundo dos poros. (RAMIREZ et al., 2019).

Figura 5.33 - Variação do parâmetro “n” associados a CPEp para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA em função do tempo de imersão: 0-5200h(a) e 5200-12960h(b) em NaCl 0,5M.



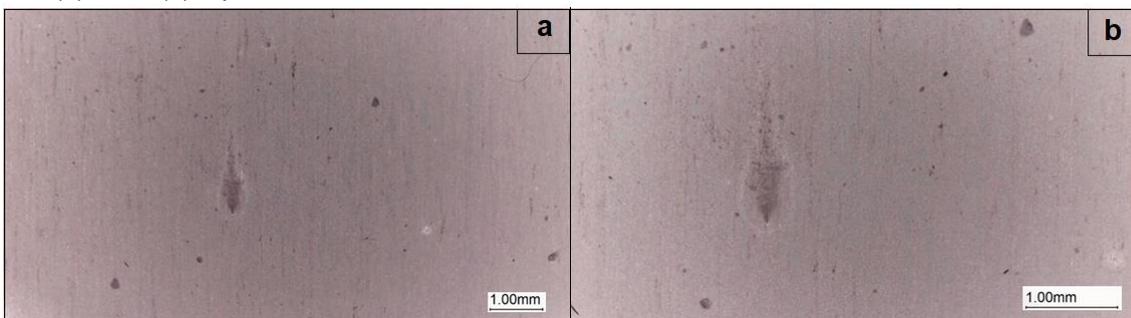
Fonte: Próprio Autor.

Os resultados apresentados neste item mostraram que o ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes permitiu diferenciar melhor o desempenho e evolução das amostras tratadas com os diferentes procedimentos propostos quando expostas a um meio agressivo. As amostras da liga clad AA2024-T3 tiveram o melhor desempenho quando anodizadas em MoTSA, este aspecto parece estar associado às melhores propriedades da camada barreira, que se apresentou mais espessa para esta amostra. Além disso, também foi possível confirmar que a camada barreira é a verdadeira responsável pela proteção contra a corrosão, como proposto há mais de 30 anos por MANSFELD e KENDIG (1988).

5.4. Análise por microscópio óptico das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA após o término dos ensaios de EIS

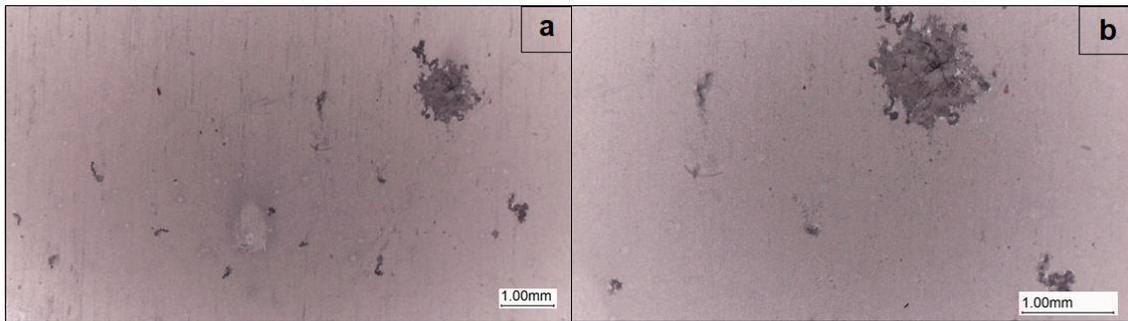
Nas Figuras 5.34 a 5.37 estão apresentadas imagens fotográficas com diferentes aumentos, obtidas com estéreo-microscópio, da superfície das amostras anodizadas em TSA, MoTSA, CeTSA e MnTSA, respectivamente, depois do término dos ensaios de EIS em NaCl em um total de 540 dias, 607 dias, 40 dias e 216 dias, respectivamente. Destaca-se que as amostras sofreram corrosão generalizada, com exceção das amostras de CeTSA, devido ao longo tempo de imersão na solução de NaCl 0,5M.

Figura 5.34 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de TSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.



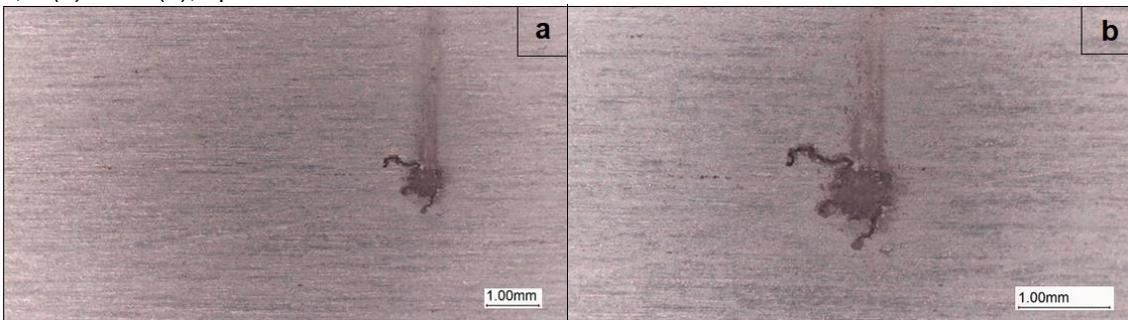
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.35 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de MoTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.



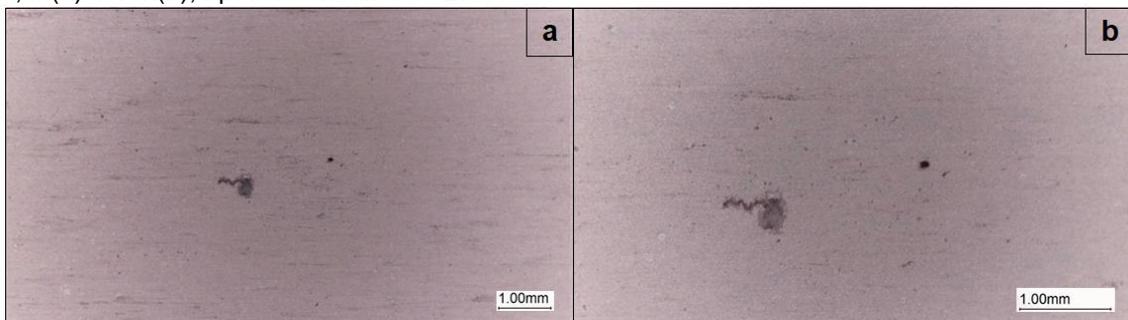
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.36 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de CeTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.37 – Fotografias da liga clad AA2024-T3 anodizada em banho de MnTSA, em aumentos de 6,5x(a) e 10x(b), após os ensaios de EIS.



Fonte: Próprio Autor.

Da comparação entre as diferentes amostras observa-se uma forte perda de brilho para as amostras anodizadas em TSA e MoTSA, indicando intensa precipitação de produtos de corrosão. Além disso, estas amostras apresentaram a formação de numerosos pites, sendo visíveis a olho nu. Porém, é importante destacar que os resultados apresentados não podem ser diretamente comparados devido à grande diferença entre os tempos de teste para as amostras produzidas nos diferentes banhos.

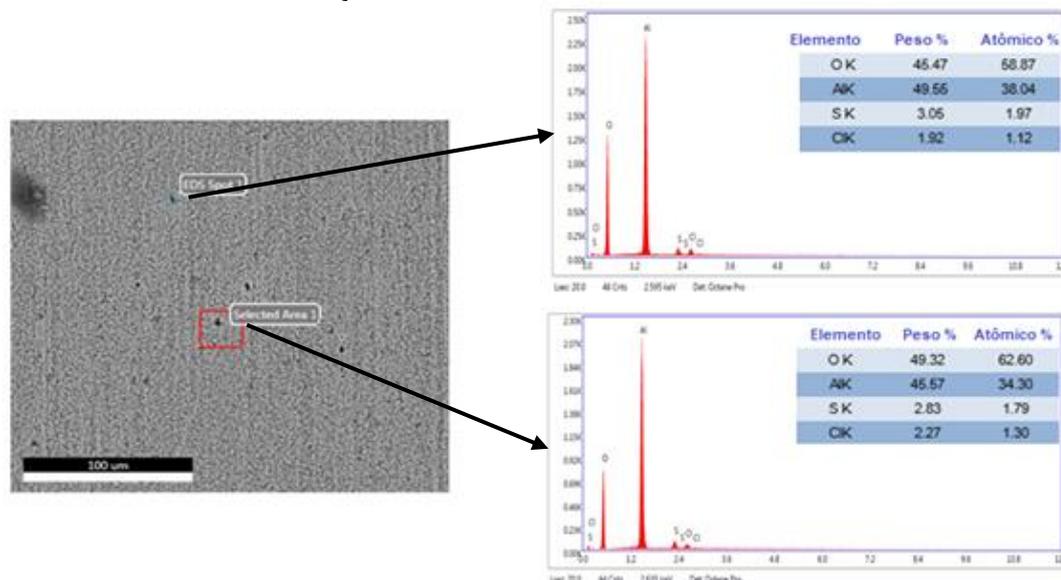
5.5. Análise por MEV-EDS das superfícies das amostras da liga clad AA2024-T3 anodizada em TSA sem ou com a presença dos modificantes após o término dos ensaios de EIS em NaCl 0,5M

As Figuras 5.38 a 5.41 apresentam micrografias por MEV e análises por EDS de regiões selecionadas para as amostras anodizadas em TSA, MoTSA, MnTSA e CeTSA após diferentes tempos de imersão: 540 dias, 607 dias, 216 dias e 40 dias, respectivamente, em solução de NaCl 0,5M, quando, segundo os critérios adotados no presente trabalho, considerou-se que as amostras apresentaram falha.

De uma forma geral, nas superfícies das amostras anodizadas foram observadas a formação de uma camada homogênea de produtos de corrosão e a presença de defeitos pontuais. Observa-se que as amostras anodizadas em CeTSA apresentaram ataque menos intenso em comparação às demais amostras, o que pode ser atribuído ao menor tempo de imersão na solução eletrolítica.

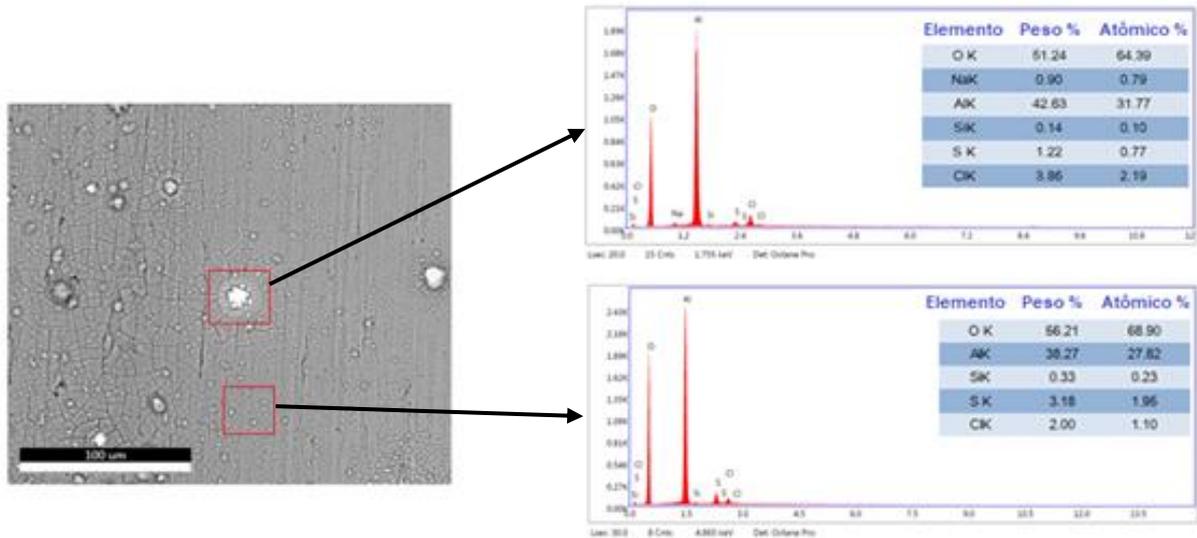
De acordo com a análise por EDS, além do alumínio, oxigênio e enxofre, que são elementos predominantes, algumas regiões contêm silício e ferro, que são impurezas e estão presentes em intermetálicos na microestrutura do alumínio comercialmente puro, assim como cloro, que está presente no eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos. Não foi detectada a presença de elementos associados aos modificantes na superfície das amostras utilizando essa técnica de caracterização.

Figura 5.38 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA após 540 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.



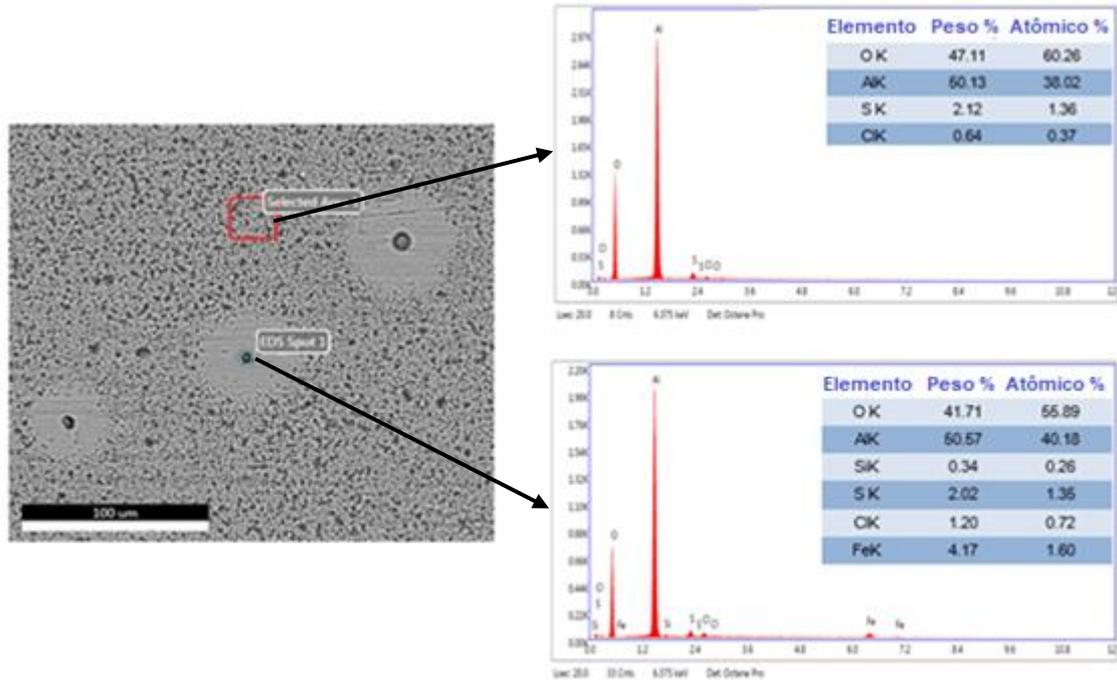
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.39 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em MoTSA após 607 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.



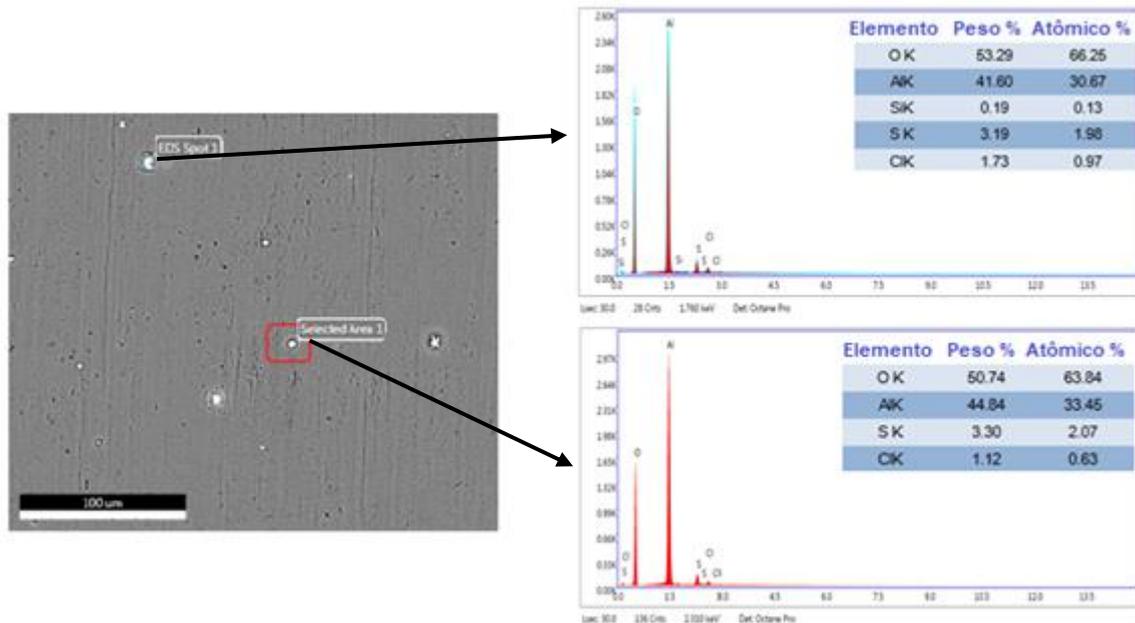
Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.40 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024–T3 clad anodizada em MnTSA após 216 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.41 - Micrografia por MEV com análises por EDS da liga AA2024-T3 clad anodizada em CeTSA após 40 dias de imersão em solução de NaCl 0,5M.

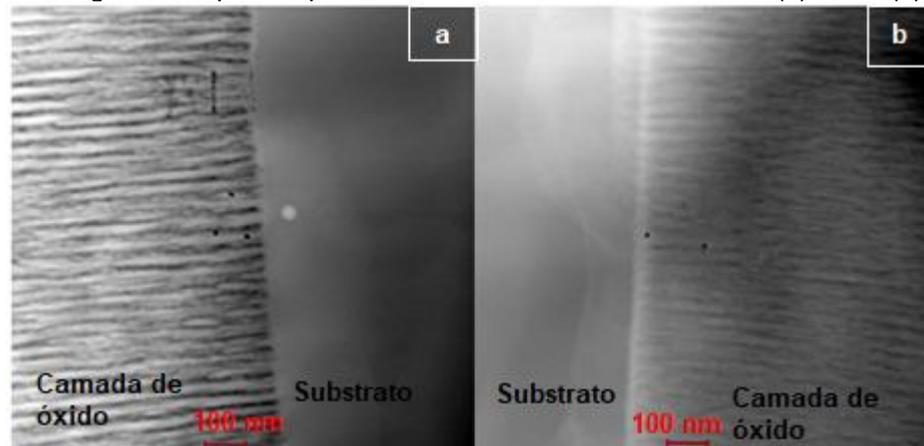


Fonte: Próprio Autor.

5.6. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras anodizadas em TSA e MoTSA

A microscopia eletrônica de transmissão das amostras anodizadas em TSA e MoTSA foi obtida em amostras preparadas por seção transversal para a caracterização da interface alumínio/óxido, e as micrografias estão apresentadas na Figura 5.42, onde a camada clad e a camada anódica podem ser distinguidas por seu contraste característico, estando também indicadas na Figura 5.42. Para as duas amostras, a microestrutura é composta por uma fina camada barreira e uma camada porosa, caracterizada pela presença de nanoporos ordenados e perpendiculares ao substrato de alumínio em toda a extensão da espessura do óxido (PRADA RAMIREZ et al., 2020; WANG et al., 2019). As imagens indicam que a adição do Mo não afetou a morfologia da camada, corroborando os resultados obtidos por MEV.

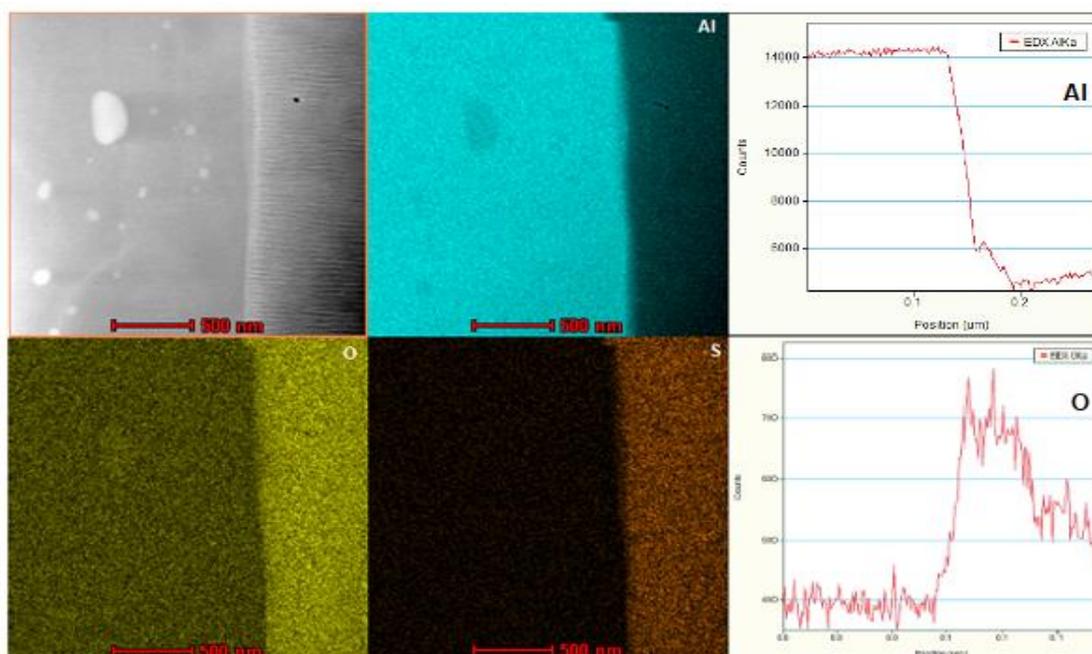
Figura 5.42 - Micrografias adquiridas por TEM das camadas anodizadas em (a)TSA e (b)MoTSA.



Fonte: Próprio autor.

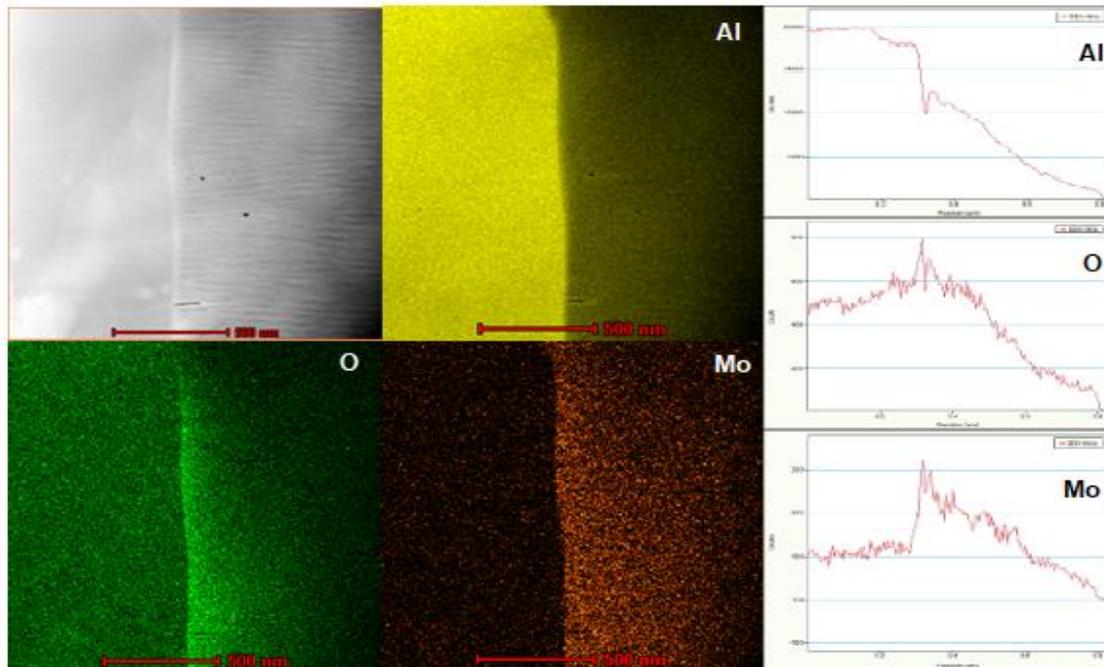
A distribuição dos elementos químicos nas superfícies metálicas e nas camadas anódicas foi determinada por meio de STEM-EDX. Os mapas de distribuição dos elementos adquiridos são mostrados nas Fig. 5.43 e 5.44 para as amostras anodizadas em TSA e MoTSA, respectivamente. Além dos teores de Al, O e S, esperados como resultado da anodização e da composição do banho, o mapa da amostra MoTSA (Figura 5.44) mostra a presença de molibdênio incorporado à camada de óxido, com acúmulo próximo à interface metal/óxido. Além disso, na varredura em linha apresentada na Figura 5.44, podemos observar que os perfis de molibdênio e oxigênio são semelhantes, o que está de acordo com os resultados de XPS que indicaram que o molibdênio é incorporado sob a forma de óxido.

Figura 5.43 - Mapeamento elementar e varredura em linha adquiridos por STEM-EDX da camada anódica da amostra anodizada em TSA.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.44 - Mapeamento elemental e varredura em linha adquiridos por STEM-EDX da camada anódica da amostra anodizada em MoTSA.



Fonte: Próprio autor.

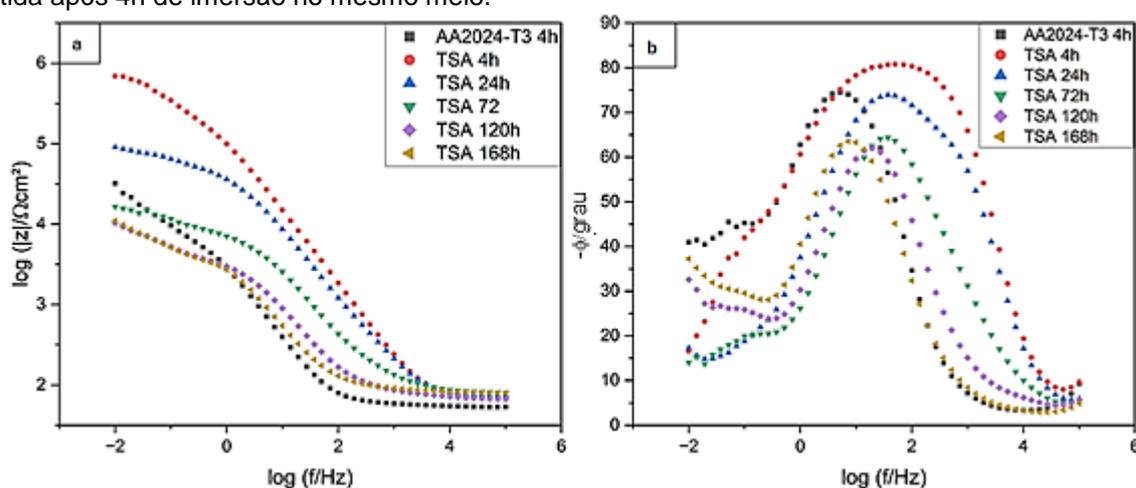
5.7. Avaliação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) da liga AA2024-T3 anodizada em TSA na ausência e presença do molibdato de sódio

Devido ao bom desempenho das amostras clad AA2024-T3 anodizadas em MoTSA, ensaios de EIS foram realizados para amostras da liga AA2024-T3 anodizadas em TSA e MoTSA em imersão em solução de NaCl 0,1M. Os experimentos foram realizados até 168h (1 semana) e 336h (2 semanas) de imersão para o TSA e MoTSA, respectivamente, sendo interrompidos quando falhas visuais devido à corrosão localizada foram detectadas na superfície das amostras.

As Figuras 5.45 e 5.46 apresentam os diagramas de Bode da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e MoTSA. Nas duas situações, o módulo de impedância BF diminui com o tempo de imersão, indicando que a proteção da camada está se deteriorando continuamente; no entanto, esse aspecto é mais pronunciado nas primeiras 24 horas de teste para as amostras anodizadas em TSA. Os diagramas de ângulo de fase evoluem de uma resposta capacitiva que compreende uma ampla faixa de frequência para um comportamento mais complexo, onde, na região de BF, é detectado um processo controlado por difusão finita, caracterizado por um ângulo de fase constante

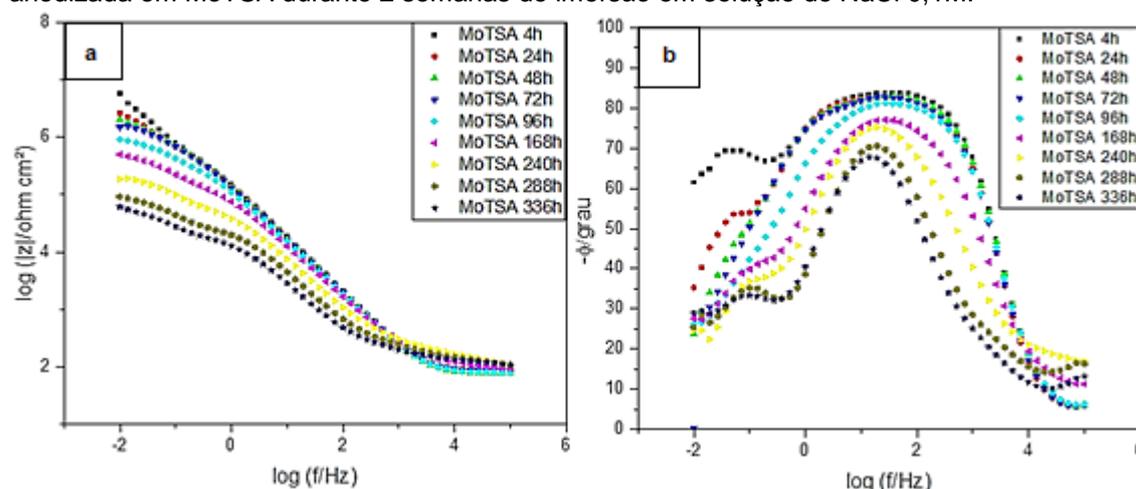
nos diagramas de Bode e uma linha reta nos diagramas de Nyquist (não apresentados). Este processo é explicado com detalhes por Prada Ramirez et al. (2022). Na região AF não é possível detectar a separação das constantes de tempo associadas aos poros e à camada barreira, o que é consequência da natureza defeituosa da camada anodizada quando formada sobre a liga comercial, como documentado em diversas publicações (PRADA RAMIREZ et al., 2022; TERADA et al., 2019; MANSFELD e KENDIG, 1988).

Figura 5.45 – Diagramas de Bode: módulo de impedância (a) e ângulo de fases (b) para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA durante 1 semana de imersão em solução de NaCl 0,1M. Como referência, em cada figura, está sendo apresentado o diagrama de impedância para a liga AA2024-T3, não anodizada, obtida após 4h de imersão no mesmo meio.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.46 – Diagramas de Bode: módulo de impedância (a) e ângulo de fases (b) para a liga AA2024-T3 anodizada em MoTSA durante 2 semanas de imersão em solução de NaCl 0,1M.

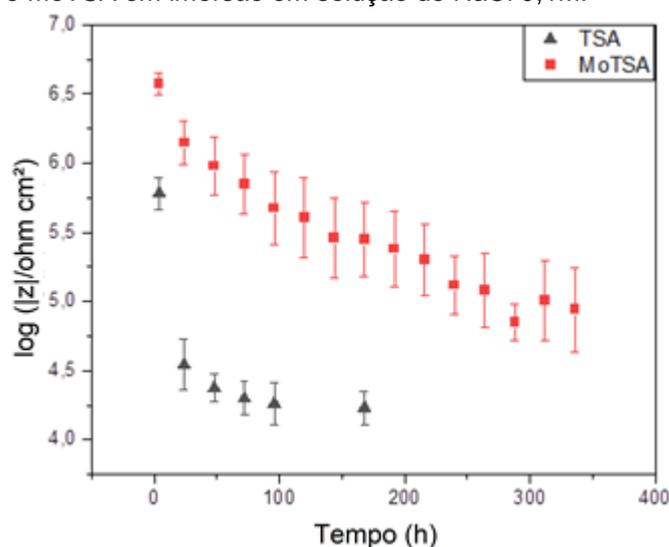


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 5.47 representa a evolução do módulo de impedância BF (0,01 Hz) em função do tempo de imersão para as duas amostras. O gráfico mostra que as amostras anodizadas em MoTSA obtiveram uma impedância superior às anodizadas

em TSA, e que também o comportamento é mais estável, indicado pela diminuição mais lenta do módulo de impedância. Portanto, assim como para a liga clad, a adição de Mo ao banho de anodização melhorou a resistência à corrosão da liga anodizada e, portanto, a sua durabilidade.

Figura 5.47 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e MoTSA em imersão em solução de NaCl 0,1M.

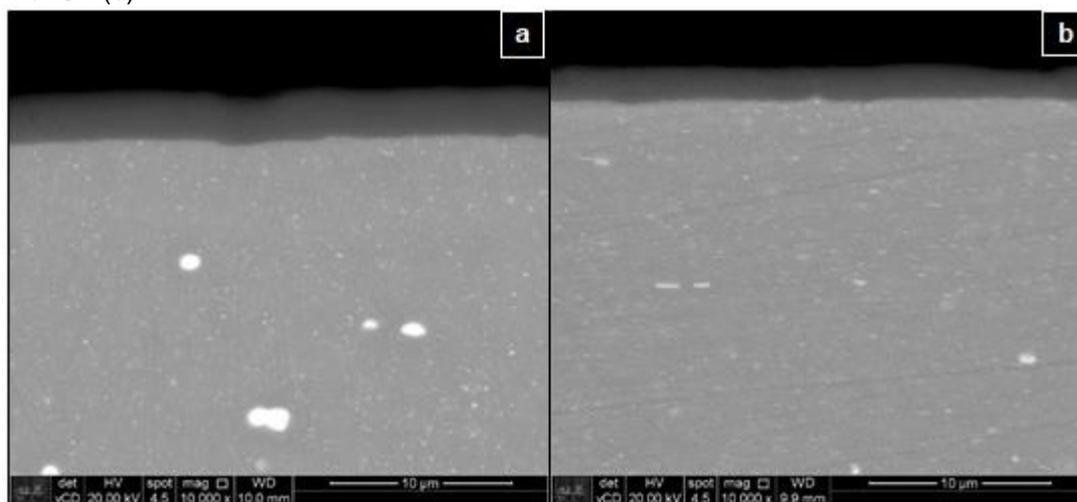


Fonte: Próprio Autor.

É notável a diferença de desempenho entre as amostras anodizadas da liga AA2024-T3 nua e a revestida com a camada clad. A presença da camada de alumínio comercialmente puro na superfície da liga clad aumenta consideravelmente a sua resistência à corrosão. Como evidenciado nas análises por TEM (Figura 5.42), e também documentado na literatura (Figura 3.2), a estrutura de poros do filme na liga clad é muito regular e organizada, enquanto a microestrutura do filme desenvolvido sobre a liga 2024 é irregular e desorganizada (SAENZ DE MIERA et al., 2010). A presença dos intermetálicos gera regiões com potenciais diferentes da matriz de alumínio, o que resulta em distribuição de corrente desigual na fronteira metal/filme durante a anodização. Além disso, a oxidação de partículas intermetálicas e outros precipitados de contorno de grão com alto teor de cobre introduzem partículas de óxido na estrutura do filme; a evolução de oxigênio sobre estas partículas durante a anodização leva à formação de regiões com acúmulo de gases, que, ao atingirem determinada pressão, estouram, aumentando a quantidade de defeitos e a porosidade do filme anódico formado sobre a liga (CURIONI et al., 2008), afetando de forma considerável a resistência à corrosão.

A Figura 5.48 exibe as seções transversais da liga AA2024-T3 anodizada em TSA(a) e em MoTSA(b). Mesmo apresentando um melhor comportamento nos ensaios de EIS, as amostras anodizadas em MoTSA apresentaram uma camada de óxido de menor espessura, cujos valores médios estão apresentados na Tabela 5.7. Sendo esta resposta diferente do observado na liga clad, onde a amostra MoTSA apresentou maior espessura quando comparada à TSA (Tabela 5.2). Porém a tendência observada está em concordância com o que foi verificado para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA por Garcia-Rubio et al. (2009) e também por Moutarlier et. al (2002) em ácido sulfúrico. Isto indica que a taxa de dissolução da camada anódica formada sobre a liga 2024-T3 no banho MoTSA é bem superior à daquela formada sobre a liga clad, apontando para um possível efeito dos elementos de liga e intermetálicos no ataque da camada pelo eletrólito.

Figura 5.48 – Micrografias das seções transversais da liga AA2024-T3 anodizada em banho de TSA (a) e MoTSA (b).



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5.7 - Espessuras médias das camadas anódicas para a liga AA2024-T3 anodizada em banho de TSA e MoTSA e seus respectivos desvios padrão.

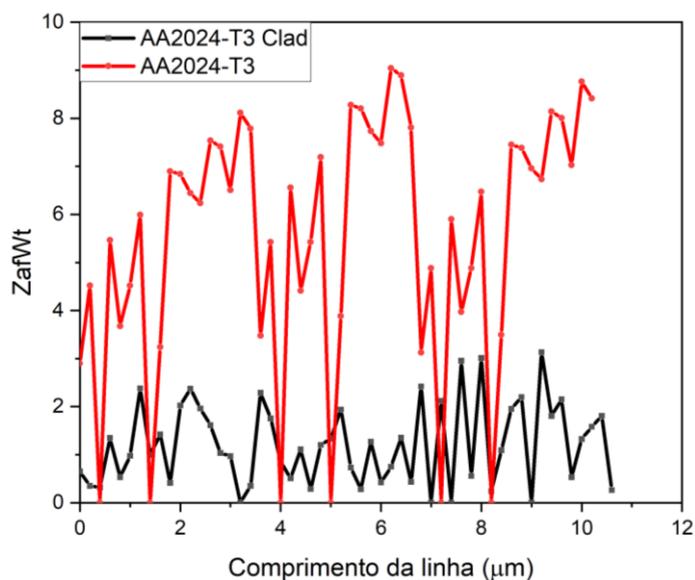
Banho de Anodização	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TSA	2,64	$\pm 0,16$
MoTSA	2,04	$\pm 0,20$

Fonte: Próprio Autor.

Com o intuito de analisar a incorporação do molibdênio na microestrutura da camada anodizada da liga AA2024-T3, análise por EDS em uma linha, com aproximadamente 11 μm de comprimento, paralela ao substrato, foi realizada na

camada produzida em MoTSA. A Figura 5.49 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos nas camadas de óxido produzidas por MoTSA nas ligas AA2024-T3 e AA2024-T3 clad. Os resultados mostram que o modificante é mais facilmente incorporado na camada anodizada da liga AA2024-T3, que apresenta teores mais elevados de molibdênio em comparação com a camada anodizada da liga AA2024-T3 clad.

Figura 5.49 – Análises por EDS do elemento Mo incorporado na camada porosa das amostras AA2024-T3 e AA2024-T3 clad anodizadas em MoTSA.



Fonte: Próprio Autor.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que:

- As análises por MEV mostraram que a adição dos modificantes ao banho de TSA não afetou a morfologia superficial das camadas de anodização da liga AA2024-T3 clad. Por sua vez, as micrografias da seção transversal revelaram que a anodização em MoTSA foi mais eficiente, aumentando a espessura de camada anódica em relação ao banho sem modificantes (TSA), e que houve diminuição da espessura para as anodizações em MnTSA e CeTSA.
- As diferentes técnicas de caracterização: EDS, XPS, GDOES e RBS indicaram a incorporação em pequenas quantidades dos inibidores na camada anódica. A incorporação do Mo sempre foi a mais eficiente em termos quantitativos, sendo este o único elemento detectado em todas as técnicas empregadas.
- Os ensaios de EIS realizados em NaCl 0,5M evidenciaram, através da análise dos diagramas de Bode, a selagem progressiva dos poros com o tempo de imersão, resultando em aumento do módulo de impedância, e permitiram ranquear a resistência à corrosão das diferentes camadas produzidas: MoTSA (607 dias) > TSA (540 dias) > MnTSA (216 dias) > CeTSA (40 dias), onde os números entre parêntesis correspondem ao tempo de ensaio antes da falha. O ajuste dos diagramas com circuitos elétricos equivalentes, concebidos de acordo com modelos físicos para as diferentes etapas, indicou maior espessura da camada barreira para a amostra MoTSA, sendo este, provavelmente, o fator responsável pelo melhor desempenho para esta amostra.
- Ensaios de EIS realizados em solução de NaCl 0,1M (pH 4,0) mostraram, exceto para a amostra MoTSA, deterioração contínua da resistência à corrosão das camadas anodizadas. Para a amostra MoTSA houve um período inicial de estabilização, com módulo de impedância semelhante ao exibido em meio neutro, seguido de queda após

aproximadamente 10 dias de ensaio. Para este meio, o ranking de resistência à corrosão determinado foi: MoTSA > CeTSA > TSA > MnTSA.

- Após os ensaios eletroquímicos, as análises por microscópio óptico e MEV-EDS das amostras anodizadas apresentaram a formação de uma camada homogênea de produtos de corrosão e a presença de defeitos pontuais. Nestas regiões, análises por EDS mostraram, frequentemente, picos de Fe e Si, indicando possível associação com a presença de intermetálicos ricos nestes elementos.

- Por apresentar melhor desempenho, a morfologia da camada anódica MoTSA foi analisada por STEM. Os resultados mostraram estrutura de poros ordenada e regular, semelhante ao verificado para a liga anodizada em banho sem modificante, e confirmaram a incorporação de Mo na camada anódica.

- Ensaio preliminares de EIS durante imersão em solução de NaCl 0,1M foram realizados para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA e MoTSA. Os resultados confirmaram a maior resistência à corrosão da camada anódica produzida no banho com modificante, e a análise por EDS da camada anódica mostrou uma incorporação mais importante de Mo quando comparado à liga clad.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade da presente linha de pesquisa, se sugere:

- Produzir as camadas anódicas em banho de MoTSA na liga AA2024-T3 clad e testar diferentes pós-tratamentos após o processo de anodização.
- Para os processos envolvendo os banhos de CeTSA e MnTSA, modificar os parâmetros da anodização utilizados neste trabalho, como, por exemplo, a temperatura e o potencial aplicado durante a anodização. Testar estas condições na liga AA2024-T3, visto que os resultados preliminares indicaram incorporação mais fácil do modificante Mo na camada anódica produzida sobre a liga nua.
- Aprofundar a investigação sobre a influência da modificação no banho de anodização sobre a microestrutura, a morfologia e as propriedades protetoras da liga anodizada. Avaliar a interação dos modificantes com os intermetálicos da liga AA2024-T3.
- Estudar o possível efeito *self-healing* conferido às ligas de alumínio anodizadas em TSA na presença dos inibidores de corrosão. O estudo deve ser feito isolando a camada do contato direto com a solução através, por exemplo, de uma camada de revestimento polimérico, evitando assim a lixiviação dos inibidores para a solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AERTS, T., DIMOGERONTAKIS, T., DE GRAEVE, I., FRANSAER, J., & TERRY, H. (2007). Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16–17), 7310–7317. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.01.044>
- ALEXOPOULOS, N. D., VELONAKI, Z., STERGIOU, C. I., & KOURKOULIS, S. K. (2016). The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al–Cu) aluminium alloy. *Corrosion Science*, 102, 413–424. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.10.034>
- ALFIERI, V., CAIAZZO, F., & SERGI, V. (2015). Autogenous Laser Welding of AA 2024 Aluminium Alloy: Process Issues and Bead Features. *Procedia CIRP*, 33, 406–411. <https://doi.org/10.1016/J.PROCIR.2015.06.094>
- ALI, N., DUAN, X., JIANG, Z. T., GOH, B. M., LAMB, R., TADICH, A., POINERN, G. E. J., FAWCETT, D., CHAPMAN, P., & SINGH, P. (2014). Surface and interface analysis of poly-hydroxyethylmethacrylate-coated anodic aluminium oxide membranes. *Applied Surface Science*, 289, 560–563. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.11.042>
- ARAUJO, J. V. DE S., SILVA, R. M. P. DA, DONATUS, U., MACHADO, C. DE S. C., & COSTA, I. (2020). Microstructural, Electrochemical and Localized Corrosion Characterization of the AA2198-T851 Alloy. *Materials Research*, 23(4), e20200161. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0161>
- ARENAS, M. A., CONDE, A., & DE DAMBORENEA, J. J. (2010). Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8704–8708. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.07.089>
- AZAMBUJA, D. S., MARTINI, E. M. A., & MÜLLER, I. L. (2003). Corrosion behaviour of iron and AISI 304 stainless steel in tungstate aqueous solutions containing chloride. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4), 570–576. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000400013>
- BETHENCOURT, M., BOTANA, F. J., CALVINO, J. J., MARCOS, M., & RODRÍGUEZ-CHACÓN, M. A. (1998). Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*, 40(11), 1803–1819. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00077-8)
- BLANC, C., GASTAUD, S., & MANKOWSKI, G. (2003). Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(8), B396. <https://doi.org/10.1149/1.1590327>
- BOAG, A., HUGHES, A. E., WILSON, N. C., TORPY, A., MACRAE, C. M., GLENN, A. M., & MUSTER, T. H. (2009). How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corrosion Science*, 51(8), 1565–1568. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.05.001>

BOGDANOV, Ž., POPOVIĆ, N., MILIĆ, M., & NENADOVIĆ, T. (1990). Investigations of the barrier layer of porous anodic coatings on aluminium. *Thin Solid Films*, 193–194(PART 2), 675–682. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90218-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90218-3)

BOISIER, G., PÉBÈRE, N., DRUEZ, C., VILLATTE, M., & SUEL, S. (2008). FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11), C521. <https://doi.org/10.1149/1.2969277>

BROUGH, D., & JOUHARA, H. (2020). The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids*, 1–2, 100007. <https://doi.org/10.1016/J.IJFT.2019.100007>

BONORA, P. L., DEFLORIAN, F., & FEDRIZZI, L. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, 41(7–8), 1073–1082. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00440-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00440-8)

BREVENOV, D. A., RAMA RAO, G. V., LÓPEZ, G. P., & ATANASSOV, P. B. (2004). Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. *Electrochimica Acta*, 49(15), 2487–2494. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.02.003>

BROWN, G. M., SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., THOMPSON, G. E., & WOOD, G. C. (1993). The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium. *Corrosion Science*, 34(7), 1045–1054. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90288-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90288-R)

BUCHHEIT, R. G., GRANT, R. P., HLAVA, P. F., MCKENZIE, B., & ZENDER, G. L. (1997). Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8), 2621–2628. <https://doi.org/10.1149/1.1837874>

BUCHHEIT, R. G., MAMIDIPALLY, S. B., SCHMUTZ, P., & GUAN, H. (2002). Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings. *Corrosion*, 58(1), 3–14. <https://doi.org/10.5006/1.3277303>

CAMPESTRINI, P., TERRY, H., HOVESTAD, A., & DE WIT, J. H. W. (2004). Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 176(3), 365–381. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00743-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00743-6)

CAMPESTRINI, P., VAN WESTING, E. P. M., & DE WIT, J. H. W. (2001). Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: Nucleation and growth. *Electrochimica Acta*, 46(16), 2553–2571. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00475-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00475-3)

- CAMPESTRINI, P., VAN WESTING, E. P. M., & DE WIT, J. H. W. (2001). Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part II: EIS investigation. *Electrochimica Acta*, *46*(17), 2631–2647. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00476-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00476-5)
- CAPELOSSI, V. R., POELMAN, M., RECLOUX, I., HERNANDEZ, R. P. B., DE MELO, H. G., & OLIVIER, M. G. (2014). Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. *Electrochimica Acta*, *124*, 69–79. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.09.004>
- CARANGELO, A., CURIONI, M., ACQUESTA, A., MONETTA, T., & BELLUCCI, F. (2016). 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*, *163*(10), C619–C626. <https://doi.org/10.1149/2.0231610jes>
- CAVALCANTE, F. F., & DA SILVA, W. S. (2017). Comportamento Mecânico da Liga de Alumínio 2024 Submetida a Diferentes Tempos de Envelhecimento. *HOLOS*, *8*, 86–100. <https://doi.org/10.15628/holos.2016.5182>
- CHU, W.-K. (1978). *Backscattering Spectrometry*, Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A. Nicolet, Academic Press, 1978. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1948.0807>
- COSTENARO, H., LANZUTTI, A., PAINT, Y., FEDRIZZI, L., TERADA, M., DE MELO, H. G., & OLIVIER, M. G. (2017). Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. *Surface and Coatings Technology*, *324*, 438–450. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.05.090>
- COSTENARO, H., QUEIROZ, F. M., TERADA, M., OLIVIER, M. G., COSTA, I., & DE MELO, H. G. (2016). Corrosion Protection of AA2524-T3 Anodized in Tartaric-Sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-Gel Coating. *Key Engineering Materials*, *710*, 210–215. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.710.210>
- CURIONI, M., ZULETA, A. A., CORREA, E., PAN, X., BARON-WIECHEC, A., SKELDON, P., CASTAÑO, J. G., ECHEVERRÍA, F., & THOMPSON, G. E. (2012). Formation of protective anodic oxides on aluminium by low voltage anodising in sulphuric acid with cerium nitrate and tartaric acid additions. *Transactions of the IMF*, *90*(6), 290–297. <https://doi.org/10.1179/0020296712Z.00000000059>
- CURIONI, M., SKELDON, P., KOROLEVA, E., THOMPSON, G. E., & FERGUSON, J. (2009). Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, *156*(4), C147. <https://doi.org/10.1149/1.3077602>
- DANILIDIS, I., DAVENPORT, A. J., & SYKES, J. M. (2007). Characterisation by X-ray absorption near-edge spectroscopy of KMnO₄-based no-rinse conversion coatings on Al and Al alloys. *Corrosion Science*, *49*(4), 1981–1991. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2006.09.001>

OLIVEIRA, E. I. (2014). Avaliação do desempenho de revestimentos híbridos modificados com inibidores no combate à corrosão de ligas de alumínio. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. doi:10.11606/D.3.2016.tde-29122015-161538.

DE SOUSA ARAUJO, J. V., XAVIER MILAGRE, M., EMIL KLUMPP, R., HUGO AYUSSO, V., DONATUS, U., & COSTA, I. (2022). TSA anodising voltage effects on the near-surface coarse intermetallic particles in the AA2024-T3 and AA2198-T8 alloys. *https://doi.org/10.1080/1478422X.2022.2071666*, 57(4), 380–396. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2022.2071666>

DEL OLMO, R., MOHEDANO, M., VISSER, P., RODRIGUEZ, A., MATYKINA, E., & ARRABAL, R. (2021). Effect of cerium (IV) on thin sulfuric acid anodizing of 2024-T3 alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 3240–3254. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.09.117>

DHANISH, S., YOGANANDAN, G., & BALARAJU, J. N. (2020). Development of TSA anodized/MnVO sealed coating using a statistical approach for Al 7075 alloy and a study of its corrosion behaviour. *Surface and Coatings Technology*, 402, 126316. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126316>

DI FRANCO, F., ZAFFORA, A., SANTAMARIA, M., & DI QUARTO, F. (2018). Anodization and Anodic Oxides. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 26–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11704-4>

DURSUN, T., & SOUTIS, C. (2014). Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, 56, 862–871. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2013.12.002>

FERREIRA, A. D. DE Q. (2002). O impacto do cromo nos sistemas biológicos. *Química Nova*, 25(4), 572–578. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400012>

FIOCCHI, J., TUISSI, A., & BIFFI, C. A. (2021). Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: A review. *Materials & Design*, 204, 109651. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109651>

FIORE, V., DI FRANCO, F., MIRANDA, R., SANTAMARIA, M., BADAGLIACCO, D., & VALENZA, A. (2021). Effects of anodizing surface treatment on the mechanical strength of aluminum alloy 5083 to fibre reinforced composites adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 108, 102868. <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2021.102868>

FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. (2011). Surface and Thin Film Analysis A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications. Vienna: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527636921>

GARCÍA-RUBIO, M., DE LARA, M. P., OCÓN, P., DIEKHOFF, S., BENEKE, M., LAVÍA, A., & GARCÍA, I. (2009). Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films. *Electrochimica Acta*, *54*(21), 4789–4800. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.03.083>

GARCÍA-RUBIO, M., OCÓN, P., CURIONI, M., THOMPSON, G. E., SKELDON, P., LAVÍA, A., & GARCÍA, I. (2010). Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. *Corrosion Science*, *52*(7), 2219–2227. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.03.004>

GARCIA-VERGARA, S. J., HABAZAKI, H., SKELDON, P., & THOMPSON, G. E. (2007). Formation of porous anodic alumina at high current efficiency. *Nanotechnology*, *18*(41), 415605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/41/415605>

GARCIA-VERGARA, S. J., SKELDON, P., THOMPSON, G. E., & HABAZAKI, H. (2006). A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochimica Acta*, *52*(2), 681–687. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.05.054>

GARCÍA RUEDA, F. C., TORRES GONZÁLEZ, J., & HERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. M. (2022). Differences between the untreated and treated diffusion zone in the Alclad 2024-T3 aluminum alloy and hard anodic films. *Surface and Coatings Technology*, *429*, 127939. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127939>

GRIMM, W. (1968). Eine neue glimmentladungslampe für die optische emissionsspektralanalyse. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *23*(7), 443–454. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(68\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8547(68)80023-0)

GONZÁLEZ, J. A., LÓPEZ, V., BAUTISTA, A., OTERO, E., & NÓVOA, X. R. (1999). Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. *Journal of Applied Electrochemistry*, *29*(2), 229–238. <https://doi.org/10.1023/A:1003481418291>

GUADAGNIN, H. C. (2017). *Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. doi:10.11606/T.3.2017.tde-20072017-152947

HANGAR MMA. Metais Usados na Construção de um Avião. Disponível em: <https://hangarmma.com.br/blog/metais-usados-na-construcao-de-um-aviao/>. Acesso em: 01/08/2023.

HASSANNEJAD, H., MOGHADDASI, M., SAEBNOORI, E., & BABOUKANI, A. R. (2017). Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *725*, 968–975.

HITZIG, J., JÜTTNER, K., LORENZ, W. J., & PAATSCH, W. (1984). AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. *Corrosion Science*, *24*(11–12), 945–952. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90115-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90115-X)

- HOAR, T. P., & WOOD, G. C. (1962). The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta*, 7(3), 333–353. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)87009-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87009-1)
- HOFFMANN, V., KASIK, M., ROBINSON, P. K., & VENZAGO, C. (2005). Glow discharge mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(1), 173–188. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2933-2>
- HU, N., DONG, X., HE, X., BROWNING, J. F., & SCHAEFER, D. W. (2015). Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. *Corrosion Science*, 97, 17–24. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.03.021>
- JAYASAYEE, K., PONCE DE LEÓN, & JUEL, M. (2021). Alternative chemistries in primary metal-air batteries. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, 47–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64333-9.00004-7>
- JAWALKAR, C., KANT, S., & YASHPAL. (2015). A Review on use of Aluminium Alloys in Aircraft Components. *I-Manager's Journal on Material Science*, 3, 33–38. <https://doi.org/10.26634/jms.3.3.3673>
- KENDIG, M., JEANJAQUET, S., ADDISON, R., & WALDROP, J. (2001). Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology*, 140(1), 58–66. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4)
- KLOET, J. VANDER, SCHMIDT, W., HASSEL, A. W., & STRATMANN, M. (2003). The role of chromate in filiform corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 48(9), 1211–1222. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00829-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00829-0)
- KOVAČ, J., EKAR, J., ČEKADA, M., ZAJÍČKOVÁ, L., NEČAS, D., BLAHOVÁ, L., YONG WANG, J., & MOZETIČ, M. (2022). Depth profiling of thin plasma-polymerized amine films using GDOES in an Ar-O₂ plasma. *Applied Surface Science*, 581, 152292. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.152292>
- KRISHNA, D. N. G., & PHILIP, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100332.
- KUMAR, H. G., & XAVIOR, A. (2017). Assessment of Mechanical and Tribological Properties of Al 2024- SiC - Graphene Hybrid Composites. *Procedia Engineering*, 174, 992–999. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.251>
- LE COZ, F., ARURAUULT, L., & DATAS, L. (2010). Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials Characterization*, 61(3), 283–288. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2009.12.008>
- LEE, W., & PARK, S.-J. (2014). Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews*, 114(15), 7487–7556. <https://doi.org/10.1021/cr500002z>

LI, Q. Z., ZUO, Y., MAO ZHAO, J., MING TANG, Y., HUI ZHAO, X., & PING XIONG, J. (2010). Corrosion behaviors of Ce- and Nd-modified anodic films on aluminum. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 57(5), 238–243. <https://doi.org/10.1108/00035591011075878>

LIN, Y. C., XIA, Y. C., JIANG, Y. Q., ZHOU, H. M., & LI, L. T. (2013). Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep aging. *Materials Science and Engineering: A*, 565, 420–429. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2012.12.058>

LÓPEZ, V., BARTOLOMÉ, M. J., ESCUDERO, E., OTERO, E., & GONZÁLEZ, J. A. (2006). Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3), B75. <https://doi.org/10.1149/1.2163811>

MANSFELD, F., & KENDIG, M. W. (1988). Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(4), 828–833. <https://doi.org/10.1149/1.2095786>

MENDOZA, A. R., & CORVO, F. (2000). Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals. *Corrosion Science*, 42(7), 1123–1147. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00135-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00135-3)

MEYERS, M., & CHAWLA, K. (2008). *Mechanical Behavior of Materials* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511810947>

MOHAMMADI, M., YAZDANI, A., MOHAMMADI, F., & ALFANTAZI, A. (2016). Corrosion Behavior of 2024 Aluminum Alloy Anodized in Sulfuric Acid Containing Inorganic Inhibitor. In B. A. Sadler (Ed.), *Light Metals 2013* (pp. 509–513). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_87

MOUTARLIER, V., GIGANDET, M. P., PAGETTI, J., & NORMAND, B. (2002). An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors. *Surface and Coatings Technology*, 161(2–3), 267–274. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00414-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00414-0)

MOUTARLIER, V., GIGANDET, M. P., NORMAND, B., & PAGETTI, J. (2005). EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science*, 47(4), 937–951. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2004.06.019>

MOUTARLIER, V., GIGANDET, M. P., PAGETTI, J., & RICQ, L. (2003). Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 173(1), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00511-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00511-5)

MOUTARLIER, V., LAKARD, S., PATOIS, T., & LAKARD, B. (2014). Glow discharge optical emission spectroscopy: a complementary technique to analyze thin electrodeposited polyaniline films. *Thin Solid Films*, 550, 27–35. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.10.037>

NELIS, T., & PALLOSI, J. (2006). Glow discharge as a tool for surface and interface analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41(3), 227-258. <https://doi.org/10.1080/05704920600620345>

NIST X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY DATABASE, (2012). AV. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST Standard Reference Database 20, v. 4.1: <http://srdata.nist.gov/XPS/>

O'SULLIVAN, J. P., WOOD, G. C., & MOTT, N. F. (1997). The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 317(1531), 511–543. <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0129>

PETROYIANNIS, P. V., PANTELAKIS, S. G., & HAIDEMENOPOULOS, G. N. (2005). Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 44(1), 70–81. <https://doi.org/10.1016/J.TAFMEC.2005.05.006>

POURBAIX, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston.

Prada Ramirez, O. M. (2019). Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.3.2019.tde-16092019-091627>.

PRADA RAMIREZ, O. M., KREMMER, T. M., MARIN, J. H., DA SILVA, B. P., STARYKEVICH, M., TUNES, M. A., FERREIRA, M. G. S., AOKI, I. V., ANDO, R. A., POGATSCHER, S., & DE MELO, H. G. (2023). Ce nanoparticles and sol-gel hybrid organic-inorganic coatings maximize corrosion protection in the anodized AA2024-T3. *Corrosion Science*, 221, 111330. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2023.111330>

PRADA RAMIREZ, O. M., QUEIROZ, F. M., TUNES, M. A., ANTUNES, R. A., RODRIGUES, C. L., LANZUTTI, A., POGATSCHER, S., OLIVIER, M. G., & DE MELO, H. G. (2020). Tartaric-sulphuric acid anodized clad AA2024-T3 post-treated in Ce-containing solutions at different temperatures: Corrosion behaviour and Ce ions distribution. *Applied Surface Science*, 534, 147634. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.147634>

PRADA RAMIREZ, O. M., TUNES, M. A., MENNUCCI, M. M., STARYKEVICH, M., NEVES, C., FERREIRA, M. G. S., POGATSCHER, S., & DE MELO, H. G. (2022). Ce post-treatment for increased corrosion resistance of AA2024-T3 anodized in tartaric-sulfuric acid. *Corrosion Science*, 204, 110371. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110371>

QUEIROZ, F. M., BUGARIN, A. F. S., HAMMEL, N. P., CAPELOSSI, V. R., TERADA, M., & COSTA, I. (2016). EIS behavior of anodized and primer coated AA2198–T851 compared to AA2024–T3 exposed to salt spray CASS test. *Surface and Interface Analysis*, 48(8), 755–766. <https://doi.org/10.1002/sia.5982>

QUEIROZ, F. M., TERADA, M., BUGARIN, A. F. S., MELO, H. G. DE, & COSTA, I. (2021). Comparison of Corrosion Resistance of the AA2524-T3 and the AA2024-T3. *Metals 2021*, Vol. 11, Page 980, 11(6), 980. <https://doi.org/10.3390/MET11060980>

RAMIREZ, O. M. P., QUEIROZ, F. M., TERADA, M., DONATUS, U., COSTA, I., OLIVIER, M.-G., & DE MELO, H. G. (2019). EIS investigation of a Ce-based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. *Surface and Interface Analysis*, 51(12), 1260–1275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sia.6633>

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

REBOUL, M. C., & BAROUX, B. (2011). Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. *Materials and Corrosion*, 62(3), 215–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/maco.201005650>

ROSERO-NAVARRO, N. C., PAUSSA, L., ANDREATTA, F., CASTRO, Y., DURÁN, A., APARICIO, M., & FEDRIZZI, L. (2010). Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 167–174. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2010.04.013>

RUNGE, J.M. (2018) *The Metallurgy of Anodizing Aluminum—Connecting Science to Practice*. Springer, Berlin.

SAENZ DE MIERA, M., CURIONI, M., SKELDON, P., & THOMPSON, G. E. (2008). Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corrosion Science*, 50(12), 3410–3415. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.09.019>

SAENZ DE MIERA, M., CURIONI, M., SKELDON, P. AND THOMPSON, G.E. (2010), Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surf. Interface Anal.*, 42: 241-246. <https://doi.org/10.1002/sia.3191>

SALNIKOW, K., & ZHITKOVICH, A. (2008). Genetic and epigenetic mechanisms in metal carcinogenesis and cocarcinogenesis: nickel, arsenic, and chromium. *Chemical research in toxicology*, 21(1), 28–44. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>

SAREMI, M., DEGHANIAN, C., & SABET, M. M. (2006). The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. *Corrosion Science*, 48(6), 1404–1412. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.06.009>

SCHNEIDER, M., KREMMER, K. (2014). The effect of bath aging on the microstructure of anodic oxide layers on AA1050. *Surface and Coatings Technology*, 246, 64–70. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.03.008>

SHIMIZU, K., BROWN, G. M., KOBAYASHI, K., SKELDON, P., THOMPSON, G. E., & WOOD, G. C. (1998). Ultramicrotomy—a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys. *Corrosion Science*, 40(7), 1049–1072. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00006-7)

SHIMIZU, K., PAYLING, R., HABAZAKI, H., SKELDON, P., & THOMPSON, G. E. (2004). Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5), 692–695. <https://doi.org/10.1039/B400918P>

SUAY, J. J., GIMÉNEZ, E., RODRÍGUEZ, T., HABBIB, K., & SAURA, J. J. (2003). Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corrosion Science*, 45(3), 611–624. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00137-3)

SULKA, G. D. (2008). Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (pp. 1–116). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>

SULKA, G. D., & PARKOŁA, K. G. (2007). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5), 1880–1888. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.07.053>

TERADA, M., QUEIROZ, F. M., AGUIAR, D. B. S., AYUSSO, V. H., COSTENARO, H., OLIVIER, M. G., DE MELO, H. G., & COSTA, I. (2019). Corrosion resistance of tartaric-sulfuric acid anodized AA2024-T3 sealed with Ce and protected with hybrid sol–gel coating. *Surface and Coatings Technology*, 372, 422–426.

THE ALUMINUM ASSOCIATION. Aluminum Standart and Data, 2015. p. 15.

THOMPSON, G. E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 297(1–2), 192–201. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09440-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09440-0)

THOMPSON, G. E., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SAKAIRI, M., SKELDON, P., ZHOU, X., & WOOD, G. C. (1999). Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 71(3), 228–238. <https://doi.org/10.1108/00022669910270709>

TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings*, 33(2), 91–100, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0)

VERRAN, G.O; ROSSI, V.L.; VERRI, A.A; PESCADOR, W.A. (2004). Corrosão Intergranular em Ligas de Fundição AlSiMg - Influência dos Elementos Residuais e do Acabamento Superficial. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 334-343.

WANG, R., WANG, L., HE, C., LU, M., & SUN, L. (2019). Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing. *Surface and Coatings Technology*, 360, 369–375. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.12.092>

WANG, Z., CHEN, P., LI, H., FANG, B., SONG, R., & ZHENG, Z. (2017). The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling. *Corrosion Science*, 114, 156–168. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2016.11.013>

WEI, P.-S., & SHIH, T.-S. (2007). Monitoring the Progressive Development of an Anodized Film on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(11), C678. <https://doi.org/10.1149/1.2780864>

WHELAN, M., CASSIDY, J., & DUFFY, B. (2013). Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 235, 86–96. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.07.018>

WOOD, A.J.B.G.C. *Trans. Inst. Met. Finish*, v. 84, p. 189, 1966.

XINGWEN, Y., CHUNAN, C., ZHIMING, Y., DERUI, Z., & ZHONGDA, Y. (2001). Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. *Corrosion Science*, 43(7), 1283–1294. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00141-4)

YOGANANDAN, G., BALARAJU, J. N., LOW, C. H. C., QI, G., & CHEN, Z. (2016). Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024). *Surface and Coatings Technology*, 288, 115–125. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.01.005>

ZHANG, X., CHEN, Y., & HU, J. (2018). Recent advances in the development of aerospace materials. *Progress in Aerospace Sciences*, 97, 22–34. <https://doi.org/10.1016/J.PAEROSCI.2018.01.001>

ZHAO, J., XIA, L., SEHGAL, A., LU, D., MCCREERY, R. L., & FRANKEL, G. S. (2001). Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, 140(1), 51–57. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01003-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003-9)

ZHOU, X., LUO, C., HASHIMOTO, T., HUGHES, A. E., & THOMPSON, G. E. (2012). Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography. *Corrosion Science*, 58, 299–306. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2012.02.001>

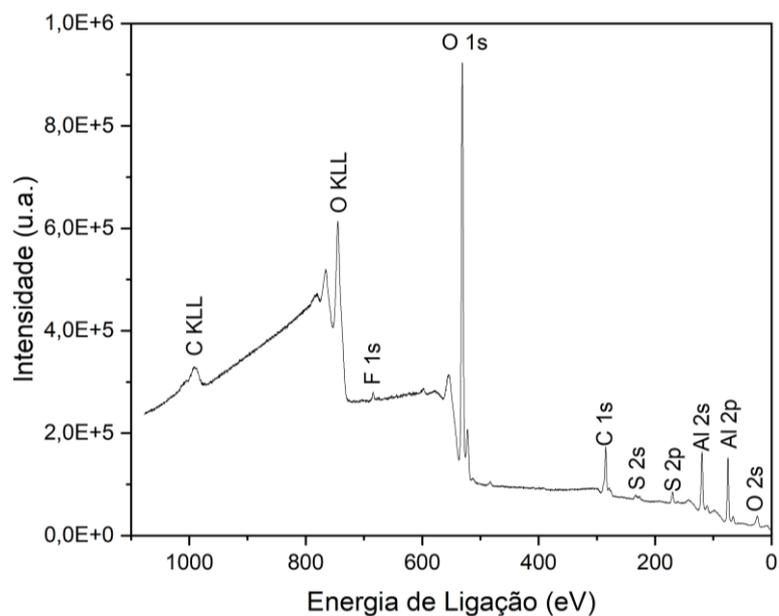
ZHU, D., & VAN OOIJ, W. J. (2003). Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*, *45*(10), 2177–2197. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00061-1)

ZHU, X.-F., SONG, Y., LIU, L., WANG, C.-Y., ZHENG, J., JIA, H.-B., & WANG, X.-L. (2009). Electronic currents and the formation of nanopores in porous anodic alumina. *Nanotechnology*, *20*(47), 475303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/47/475303>

ANEXO A

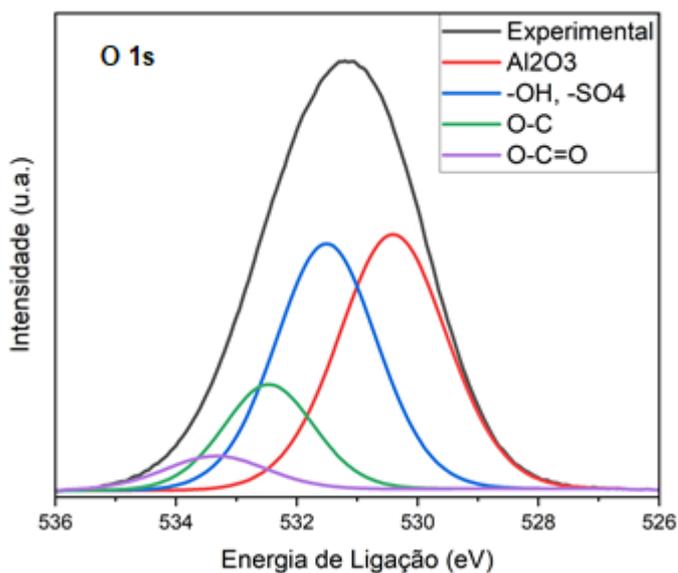
Os gráficos apresentados na Figura A.1 e A.2 mostram os resultados obtidos por XPS para as amostras anodizadas em CeTSA.

Figura A.1 - Espectro XPS de varredura exploratória da amostra da liga clad AA2024-T3 anodizada em CeTSA.



Fonte: Próprio Autor.

Figura A.2 – Componentes deconvoluídos do espectro de oxigênio (O 1s) obtidos por XPS da amostra da liga clad AA 2024-T3 anodizada em CeTSA.



Fonte: Próprio Autor.

As tabelas apresentadas a seguir correspondem aos resultados obtidos dos ajustes, com os circuitos equivalentes da Figura 5.27, dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras anodizadas em banho de anodização de TSA na ausência e na presença dos modificantes.

Tabela A.1 - Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 5.18 para a amostra anodizada em banho de TSA em imersão em NaCl 0,5M até 12960h. (Continua)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
24	18,54					3,4041E07	7,3086E-07	0,98
48	20,52					6,4828E07	7,2784E-07	0,98
120	8,621		86,47	3,8597E-04	0,32	3,7564E08	7,2961E-07	0,98
144	10,71		141,9	8,5322E-05	0,40	4,5213E08	7,3512E-07	0,98
168	10,32	7,7867E-09	646	3,8051E-05	0,24	4,4285E08	7,2724E-07	0,98
216	10,32	6,5024E-09	1493	8,1985E-05	0,28	5,6979E08	7,2793E-07	0,97
288	6,804	4,0045E-09	2890	1,0145E-05	0,39	9,1607E08	7,3022E-07	0,97
312	20,45	4,01E-09	3783	8,2697E-06	0,39	9,4521E08	7,2751E-07	0,97
336	11,53	3,5344E-09	5229	5,0934E-06	0,42		7,2307E-07	0,96
384	7,003	3,2073E-09	8170	3,0583E-06	0,44		7,1761E-07	0,96
528	28,54	3,4026E-09	10743	3,2778E-06	0,42		7,1671E-07	0,96
552	32,81	3,3768E-09	12138	2,9611E-06	0,42		7,158E-07	0,96
672	35,51	3,254E-09	18208	2,1045E-06	0,42		7,095E-07	0,95
720	32,05	3,208E-09	19939	1,9124E-06	0,43		7,0774E-07	0,95
840	31,38	3,0931E-09	28616	1,3451E-06	0,44		6,9918E-07	0,95
888	27,53	3,0915E-09	27084	1,3605E-06	0,44		7,0464E-07	0,95
984	31,74	3,0474E-09	36536	1,086E-06	0,45		6,9246E-07	0,95
1032	32,02	3,0637E-09	32482	1,1427E-06	0,45		7,024E-07	0,94
1632	30,55	2,9808E-09	51135	7,7074E-07	0,46		6,861E-07	0,94
1728	32,38	2,9496E-09	59511	6,7161E-07	0,47		6,8029E-07	0,94

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
1824	29,7	2,9444E-09	55387	6,786E-07	0,47		6,8727E-07	0,94
1896	32,99	2,9302E-09	62657	6,1578E-07	0,47		6,8293E-07	0,94
2016	30,16	2,9243E-09	65936	6,0055E-07	0,47		6,7771E-07	0,94
2064	31,47	2,9266E-09	68097	5,8652E-07	0,47		6,7837E-07	0,94
2160	30,17	2,9349E-09	67500	5,9967E-07	0,47		6,7561E-07	0,94
2232	29,72	2,9183E-09	70087	5,722E-07	0,48		6,745E-07	0,94
2328	34,52	2,8811E-09	89819	4,7265E-07	0,48		6,6324E-07	0,94
2400	27,59	2,837E-09	96044	4,3309E-07	0,49		6,6206E-07	0,94
2544	28,05	2,8265E-09	89970	4,2241E-07	0,49		6,7283E-07	0,93
2664	29,87	2,8588E-09	87652	4,5516E-07	0,49		6,6831E-07	0,93
2760	23,66	2,8232E-09	97818	4,1867E-07	0,49		6,6267E-07	0,93
2832	29,83	2,8307E-09	87267	3,9959E-07	0,50		6,7296E-07	0,92
2904	28,79	2,8156E-09	91230	3,8146E-07	0,51		6,7324E-07	0,92
3000	27,95	2,7901E-09	98647	3,5502E-07	0,51		6,8055E-07	0,92
3168	31,46	2,8498E-09	82959	4,2047E-07	0,50		6,7539E-07	0,92
3336	33,85	2,8149E-09	94269	3,7057E-07	0,51		6,7272E-07	0,92
3504	33,74	2,8184E-09	95447	3,6835E-07	0,51		6,7013E-07	0,92
3672	31,85	2,7474E-09	123380	2,9359E-07	0,52		6,569E-07	0,92
3744	31,91	2,7348E-09	130120	2,8201E-07	0,52		6,5314E-07	0,92
3840	35,71	2,7646E-09	118140	3,0755E-07	0,51		6,5981E-07	0,92
3912	31,3	2,7328E-09	134580	2,7444E-07	0,52		6,562E-07	0,91
4008	33,03	2,6952E-09	149230	2,5466E-07	0,52		6,6236E-07	0,91
4080	32,82	2,6812E-09	175500	2,2546E-07	0,53		6,3911E-07	0,91
4176	35,07	2,7308E-09	143290	2,6685E-07	0,52		6,5289E-07	0,91

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
4248	34,07	2,6847E-09	167960	2,3106E-07	0,53		6,421E-07	0,91
4416	36,27	2,735E-09	143780	2,6714E-07	0,52		6,4936E-07	0,91
4512	33,56	2,6723E-09	178510	2,198E-07	0,53		6,3851E-07	0,91
4872	32,04	2,6228E-09	249120	1,7346E-07	0,54		6,1671E-07	0,90
5040	32,62	2,6682E-09	192000	2,0922E-07	0,53		6,3449E-07	0,91
5088	36,08	2,6936E-09	172250	2,2685E-07	0,53		6,4102E-07	0,91
4872	32,04	2,6228E-09	249120	1,7346E-07	0,54		6,1671E-07	0,90
5184	31,79	2,6735E-09	174850	2,2019E-07	0,53		6,4054E-07	0,91
5352	34,32	2,6471E-09	213070	1,9211E-07	0,53		6,271E-07	0,90
5400	33,97	2,6423E-09	213020	1,909E-07	0,54		6,2634E-07	0,90
5856	30,02	2,6126E-09	236230	1,7397E-07	0,54		6,2071E-07	0,90
5904	34,49	2,6238E-09	235360	1,7534E-07	0,54		6,1991E-07	0,90
6024	33,54	2,6189E-09	241580	1,7155E-07	0,54		6,1736E-07	0,90
6168	33,73	2,5972E-09	266180	1,5821E-07	0,55		6,105E-07	0,90
6216	30,44	2,5709E-09	304960	1,4474E-07	0,55		6,0299E-07	0,90
6264	34,06	2,5968E-09	274390	1,5617E-07	0,55		6,1E-07	0,90
6360	35,9	2,6341E-09	222670	1,828E-07	0,54		6,2133E-07	0,90
6432	31,04	2,5161E-09	350690	1,1763E-07	0,56		6,164E-07	0,87
6528	34,56	2,6015E-09	269170	1,5891E-07	0,54		6,1153E-07	0,90
6600	35,45	2,6136E-09	239710	1,7117E-07	0,54		6,172E-07	0,90
6696	33,42	2,6284E-09	212040	1,8468E-07	0,54		6,2536E-07	0,90
6720	23,41	2,6249E-09	192050	1,973E-07	0,54		6,2994E-07	0,91
6744	20,29	2,6001E-09	208020	1,8764E-07	0,54		6,2437E-07	0,90
6768	30,62	2,6163E-09	220180	1,799E-07	0,54		6,2155E-07	0,90

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
6936	35,56	2,6886E-09	172120	2,1502E-07	0,53		6,3804E-07	0,90
7032	29,99	2,4191E-09	162660	2,4191E-07	0,54		6,7549E-07	0,91
7104	10,66	2,5135E-09	140480	3,4794E-07	0,52		6,9396E-07	0,91
7200	33,02	2,6392E-09	190400	1,9475E-07	0,53		6,3649E-07	0,90
7272	29,92	2,6433E-09	177710	2,0539E-07	0,53		6,3504E-07	0,90
7440	26,72	2,6853E-09	137150	2,5036E-07	0,52		6,5198E-07	0,91
7536	27,65	2,6908E-09	139400	2,5253E-07	0,52		6,4828E-07	0,91
7608	32,07	2,6458E-09	180650	2,0207E-07	0,53		6,3365E-07	0,91
7704	28,88	2,6969E-09	132790	2,5829E-07	0,53		6,5347E-07	0,91
7776	30,47	2,607E-09	217390	1,7415E-07	0,54		6,2235E-07	0,90
7872	33,53	2,6547E-09	175520	2,0629E-07	0,53		6,3585E-07	0,90
7944	26,71	2,647E-09	167850	2,1042E-07	0,53		6,3906E-07	0,91
8040	20,96	2,6387E-09	154440	2,1244E-07	0,53		6,4165E-07	0,90
8112	26,8	2,6776E-09	144940	2,3776E-07	0,52		6,467E-07	0,91
8208	27,82	2,6622E-09	162870	2,1728E-07	0,53		6,4408E-07	0,90
8280	9,93	2,6383E-09	153090	2,2022E-07	0,53		6,4488E-07	0,91
8376	25,78	2,6049E-09	203810	1,7915E-07	0,54		6,2665E-07	0,90
8448	24,58	2,5824E-09	230090	1,6308E-07	0,54		6,2109E-07	0,90
8544	27,01	2,616E-09	194070	1,8663E-07	0,53		6,3018E-07	0,90
8616	24,93	2,6264E-09	172750	2,0131E-07	0,53		6,3985E-07	0,90
8736	31,9	2,646E-09	174240	2,0249E-07	0,53		6,3894E-07	0,90
8784	33,6	2,6539E-09	168660	2,0976E-07	0,53		6,3982E-07	0,90
8856	26,35	2,656E-09	159600	2,1863E-07	0,53		6,4065E-07	0,91
8880	26,61	2,6375E-09	171490	2,0497E-07	0,53		6,3699E-07	0,91

(Conclusão)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
9072	29,32	2,6318E-09	178330	2,0024E-07	0,53		6,3686E-07	0,90
9240	26,87	2,6506E-09	155530	2,1861E-07	0,53		6,4236E-07	0,91
9288	23,87	2,6433E-09	157780	2,1509E-07	0,53		6,4272E-07	0,91
9384	29,84	2,6765E-09	144750	2,3281E-07	0,52		6,4828E-07	0,91
9456	23,46	2,6317E-09	161910	2,0776E-07	0,53		6,4097E-07	0,91
9552	27,08	2,6404E-09	164860	2,0733E-07	0,53		6,4088E-07	0,90
9624	21,36	2,5936E-09	202210	1,7624E-07	0,54		6,2713E-07	0,90
9720	22,55	2,6613E-09	141380	2,3584E-07	0,52		6,5076E-07	0,91
10560	25,67	2,63E-09	212450	1,9374E-07	0,53		6,3872E-07	0,90
10704	26,79	2,643E-09	196020	2,0408E-07	0,53		6,4075E-07	0,90
10800	28,23	2,6435E-09	205710	1,9909E-07	0,53		6,3923E-07	0,90
10896	26,47	2,6214E-09	250630	1,7506E-07	0,54		6,2634E-07	0,90
10968	24,11	2,6375E-09	227810	1,8607E-07	0,53		6,3336E-07	0,90
11064	23,71	2,632E-09	247890	1,7803E-07	0,53		6,2786E-07	0,90
11136	30,51	2,6583E-09	245080	1,8088E-07	0,53		6,28E-07	0,90
11232	24,92	2,6798E-09	211690	2,0138E-07	0,53		6,3742E-07	0,90
11304	29,92	2,6779E-09	240860	1,8411E-07	0,53		6,3023E-07	0,90
11400	18,35	2,6649E-09	238070	1,8364E-07	0,53		6,3063E-07	0,90
11472	19,38	2,6913E-09	223100	1,927E-07	0,53		6,3488E-07	0,90
11712	22,71	2,7253E-09	207950	2,0219E-07	0,53		6,3917E-07	0,90
11784	16	2,7134E-09	215030	1,9501E-07	0,53		6,3601E-07	0,90
11904	25	2,7266E-09	232410	1,8569E-07	0,53		6,3367E-07	0,90
12288	27,25	2,7759E-09	229040	1,8399E-07	0,53		6,3544E-07	0,90
12960	28,36	2,8201E-09	260980	1,7155E-07	0,53		6,2804E-07	0,90

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.2 - Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 5.18 para a amostra anodizada em banho de MoTSA em imersão em NaCl 0,5M até 14568h. (Continua)

Tempo (h)	Rs ($\Omega.cm^2$)	Cpw ($F.cm^{-2}$)	Rp ($\Omega.cm^2$)	CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega.cm^2$)	CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	nb
24	18,22					4,9735E07	7,0761E-07	0,98
48	17,84					5,6818E07	7,2241E-07	0,98
72	22,44					6,2956E07	7,2884E-07	0,97
120	43,84					6,3356E07	7,5851E-07	0,96
168	6,82		443,9	1,5402E-05	0,47	2,4133E08	7,1784E-07	0,97
288	9,549	5,763E-09	3710	5,8904E-05	0,27		7,0019E-07	0,97
456	30,79	5,3008E-09	7787	1,4378E-05	0,32		6,9325E-07	0,97
624	28,85	4,6757E-09	14726	4,6674E-06	0,38		6,7877E-07	0,96
792	30,18	4,5165E-09	20094	2,7529E-06	0,41		6,7601E-07	0,95
960	31,73	4,3278E-09	31697	1,62E-06	0,43		6,595E-07	0,95
1032	31,81	4,2814E-09	35187	1,4053E-06	0,44		6,5619E-07	0,95
1128	31,35	4,3148E-09	33821	1,4261E-06	0,44		6,5957E-07	0,95
1200	35	4,254E-09	41517	1,1655E-06	0,45		6,5145E-07	0,95
1296	29,92	4,1303E-09	47215	9,5609E-07	0,46		6,4684E-07	0,95
1328	32,5	4,0888E-09	55082	8,1214E-07	0,47		6,4084E-07	0,94
1464	33,35	4,1742E-09	47547	9,4418E-07	0,46		6,4749E-07	0,95
1536	36,92	4,1123E-09	57493	7,85E-07	0,47		6,3992E-07	0,94
1704	38,07	4,1963E-09	54002	8,4483E-07	0,47		6,4329E-07	0,94
1800	37,29	4,0872E-09	65445	6,7295E-07	0,48		6,3542E-07	0,94
1992	33,98	4,0463E-09	75210	5,6978E-07	0,49		6,2989E-07	0,94
2160	31,02	3,9381E-09	97732	4,3986E-07	0,50		6,1842E-07	0,94
2376	25,32	4,0126E-09	70651	5,5385E-07	0,50		6,3285E-07	0,94
2472	31,59	4,0147E-09	73017	5,4456E-07	0,50		6,3512E-07	0,94

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
2640	36,03	4,0289E-09	88545	4,8128E-07	0,50		6,2431E-07	0,94
2688	31,65	3,9223E-09	88102	3,7933E-07	0,52		6,304E-07	0,92
3144	26,92	3,8554E-09	97939	3,3319E-07	0,53		6,2557E-07	0,92
3192	34,96	3,8757E-09	98274	3,3475E-07	0,53		6,3069E-07	0,91
3312	26,86	3,822E-09	105140	3,1051E-07	0,54		6,2202E-07	0,92
3456	26,47	3,7445E-09	125440	2,6042E-07	0,55		6,126E-07	0,91
3504	30,13	3,7468E-09	132500	2,5302E-07	0,55		6,0986E-07	0,91
3552	27,95	3,8008E-09	116490	2,88E-07	0,54		6,1704E-07	0,91
3648	28,43	3,8784E-09	91961	3,5301E-07	0,53		6,2893E-07	0,92
3720	32,69	3,7238E-09	155380	2,2216E-07	0,56		6,0101E-07	0,91
3816	32,10	3,8312E-09	124700	2,7394E-07	0,54		6,1381E-07	0,91
3888	33,21	3,8628E-09	113960	3,0156E-07	0,54		6,1871E-07	0,91
3984	34,37	3,8964E-09	99511	3,4237E-07	0,53		6,2598E-07	0,92
4008	21,48	3,8435E-09	91922	3,4503E-07	0,53		6,2931E-07	0,92
4056	30,81	3,8234E-09	109360	3,0169E-07	0,54		6,207E-07	0,91
4152	29,56	3,8476E-09	105600	3,1181E-07	0,54		6,2283E-07	0,92
4224	34,60	3,9431E-09	91167	3,7075E-07	0,52		6,3048E-07	0,92
4320	31,96	3,9498E-09	85274	3,9443E-07	0,52		6,3396E-07	0,92
4392	22,77	3,9003E-09	79631	3,9809E-07	0,52		6,3683E-07	0,92
4488	33,40	3,8867E-09	102220	3,2439E-07	0,53		6,2509E-07	0,92
4560	29,35	3,9006E-09	94184	3,5093E-07	0,53		6,2947E-07	0,92
4728	29,83	3,965E-09	79619	4,1661E-07	0,52		6,3843E-07	0,92
4824	33,75	3,9895E-09	78790	4,2755E-07	0,52		6,3901E-07	0,92
4896	22,66	3,8174E-09	102560	3,1798E-07	0,54		6,255E-07	0,92

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
4992	29,64	3,987E-09	72985	4,5292E-07	0,51		6,4296E-07	0,92
5064	27,96	3,7814E-09	118520	2,8036E-07	0,54		6,1777E-07	0,91
5160	27,09	3,8773E-09	92840	3,5324E-07	0,53		6,3077E-07	0,92
5328	18,43	3,8325E-09	97637	3,321E-07	0,54		6,2854E-07	0,91
5400	22,28	3,8637E-09	93891	3,4543E-07	0,53		6,3077E-07	0,91
5496	23,88	3,8574E-09	100080	3,268E-07	0,53		6,2775E-07	0,91
5568	18,57	3,8865E-09	82761	3,808E-07	0,53		6,3733E-07	0,91
5664	18,06	3,749E-09	119770	2,7409E-07	0,54		6,1775E-07	0,91
5736	21,87	3,7302E-09	129420	2,5752E-07	0,55		6,1348E-07	0,91
5832	27,97	3,7833E-09	109790	2,9622E-07	0,54		6,224E-07	0,91
5904	30,34	3,8546E-09	97102	3,3926E-07	0,53		6,3417E-07	0,91
6024	27,55	3,8486E-09	99146	3,3019E-07	0,53		6,2821E-07	0,91
6072	25,84	3,8456E-09	93899	3,4131E-07	0,53		6,3056E-07	0,91
6144	26,63	3,8534E-09	91835	3,548E-07	0,53		6,3181E-07	0,91
6168	22,86	3,809E-09	96858	3,2718E-07	0,53		6,2898E-07	0,91
6240	26,91	3,7656E-09	118010	2,7979E-07	0,54		6,1848E-07	0,91
6360	27,65	3,8176E-09	96563	3,3215E-07	0,53		6,2901E-07	0,92
6408	25,75	3,8457E-09	89315	3,5383E-07	0,54		6,3308E-07	0,92
6528	29,64	3,8603E-09	87330	3,6288E-07	0,54		6,3398E-07	0,92
6576	25,59	3,8207E-09	90278	3,4193E-07	0,53		6,321E-07	0,92
6672	23,4	3,8544E-09	81338	3,7625E-07	0,53		6,375E-07	0,92

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	'CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
6744	16,5	3,7586E-09	90011	3,2592E-07	0,53		6,3188E-07	0,92
6840	19,34	3,7601E-09	96086	3,163E-07	0,53		6,2867E-07	0,92
6912	22,61	3,7274E-09	11039	2,7435E-07	0,54		6,213E-07	0,91
7008	20,82	3,7984E-09	87152	3,4288E-07	0,53		6,3433E-07	0,92
7848	23,16	3,7778E-09	120120	2,9566E-07	0,53		6,2328E-07	0,91
7992	25,7	3,8285E-09	10164	3,4301E-07	0,53		6,3185E-07	0,91
8088	22,71	3,7288E-09	130040	2,7459E-07	0,53		6,1807E-07	0,91
8184	22,13	3,7143E-09	144330	2,5022E-07	0,54		6,1254E-07	0,91
8256	21,66	3,7282E-09	134260	2,647E-07	0,54		6,1665E-07	0,91
8352	15,98	3,7063E-09	137540	2,5605E-07	0,54		6,1557E-07	0,91
8424	25,83	3,7711E-09	142520	2,6411E-07	0,54		6,1413E-07	0,91
8520	29,09	3,9504E-09	122660	4,4939E-07	0,49		6,3567E-07	0,91
8592	11,04	3,6755E-09	143460	2,4052E-07	0,55		6,1583E-07	0,90
8688	9,892	3,6482E-09	126360	2,4352E-07	0,55		6,5408E-07	0,90
8760	14,59	3,7264E-09	130970	2,6822E-07	0,54		6,2699E-07	0,91
9000	20,05	3,8092E-09	126300	2,8109E-07	0,54		6,2142E-07	0,91
9072	14,1	3,7727E-09	129800	2,6471E-07	0,54		6,1925E-07	0,91
9432	20,24	3,8945E-09	138200	2,8327E-07	0,53		6,2162E-07	0,91
9476	21,98	3,9239E-09	140070	2,6482E-07	0,54		6,1964E-07	0,91
10248	25,13	4,0988E-09	161980	2,3005E-07	0,55		6,1135E-07	0,91
10368	25,37	4,1018E-09	158570	2,1895E-07	0,55		6,2083E-07	0,90
10608	27,43	4,0488E-09	201130	1,6093E-07	0,57		6,0886E-07	0,80
10680	25,87	4,0972E-09	204190	1,765E-07	0,56		6,05E-07	0,90
10752	17,13	3,8817E-09	398760	1,0539E-07	0,60		5,6671E-07	0,90

(Conclusão)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	'CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
10848	18,87	3,9407E-09	306920	1,2197E-07	0,59		5,815E-07	0,90
11016	25,5	4,1435E-09	224230	1,7571E-07	0,56		5,9341E-07	0,90
11400	19,53	3,9689E-09	281640	1,6371E-07	0,57		6,0728E-07	0,90
11544	65,04	4,4514E-09	236440	9,0312E-08	0,58		5,9312E-07	0,91
11592	67,49	3,9503E-09	208460	8,6385E-08	0,58		5,9019E-07	0,91
11688	63,17	4,2450E-09	217630	8,6965E-08	0,59		5,8905E-07	0,91
11760	67,91	4,4249E-09	199970	9,093E-08	0,59		5,9237E-07	0,92
12048	64,54	4,7355E-09	188120	9,4665E-08	0,59		5,9776E-07	0,92
12096	57,17	5,7335E-09	162360	8,8617E-08	0,59		5,9936E-07	0,92
12936	60,35	4,0181E-09	139200	9,7290E-08	0,59		6,0963E-07	0,92
13296	54,81	4,0876E-09	146230	8,1145E-08	0,58		6,0318E-07	0,92
13368	58,57	4,2634E-09	174550	7,6643E-08	0,58		5,9673E-07	0,92
13560	54,71	3,8911E-09	133690	8,1452E-08	0,58		6,0852E-07	0,92
13608	61,78	3,7309E-09	131460	8,1222E-08	0,58		6,1048E-07	0,92
13704	65,52	4,1472E-09	133140	8,1399E-08	0,58		6,0505E-07	0,92
13776	42,92	2,8013E-09	94806	8,6586E-08	0,59		6,2348E-07	0,92
13944	62,21	3,8781E-09	156710	7,7664E-08	0,59		6,0410E-07	0,92
14040	57,43	4,5904E-09	140400	8,5128E-08	0,59		6,0972E-07	0,92
14400	72,19	3,9041E-09	140300	9,3943E-08	0,59		6,0796E-07	0,92
14448	67,27	3,6162E-09	145500	8,9302E-08	0,59		6,0413E-07	0,92
14568	64,44	3,4912E-09	147500	8,7925E-08	0,59		6,0376E-07	0,92

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.3 - Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 5.18 para a amostra anodizada em banho de MnTSA em imersão em NaCl 0,5M até 5184h. (Continua)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
24	18,52					7,5276E06	7,7146E-07	0,97
48	17,99					4,8039E06	9,1404E-07	0,97
72	20					9,868E06	7,7997E-07	0,97
144	29,48					1,5067E07	8,2073E-07	0,96
216	9,48		236,5	1,9754E-05	0,47	1,5014E07	8,0984E-07	0,96
312	17,21	6,8615E-09	2135	3,6189E-05	0,32	1,7235E07	7,9489E-07	0,96
360	6,964	5,6238E-09	3043	1,1428E-05	0,38	1,5919E07	7,9411E-07	0,96
384	6,96	5,2208E-09	4267	7,0367E-06	0,41	2,0658E07	7,8903E-07	0,96
480	13	5,0161E-09	7252	3,6696E-06	0,44	2,3971E07	7,7731E-07	0,96
552	23,05	5,3296E-09	8617	3,8628E-06	0,43	3,6638E07	7,707E-07	0,96
720	11,44	4,8133E-09	12924	2,0633E-06	0,46		7,5854E-07	0,96
816	25,12	5,0862E-09	14916	2,0669E-06	0,46		7,5329E-07	0,96
888	17,28	4,6699E-09	22334	1,1774E-06	0,49		7,4275E-07	0,95
984	32,12	5,1277E-09	18969	1,6386E-06	0,46		7,4978E-07	0,95
1056	27,2	4,6382E-09	30594	9,0342E-07	0,50		7,3152E-07	0,95
1152	26,85	4,8374E-09	25555	1,113E-06	0,49		7,3936E-07	0,95
1224	26,25	4,7465E-09	28697	9,3839E-07	0,50		7,3685E-07	0,95
1320	17,54	4,5937E-09	32842	7,8703E-07	0,51		7,3244E-07	0,95
1392	21,37	4,7335E-09	31654	8,6441E-07	0,51		7,347E-07	0,95
1488	20,24	4,6116E-09	36262	7,0586E-07	0,52		7,3332E-07	0,94
1560	21,58	4,7624E-09	29498	8,8006E-07	0,51		7,3941E-07	0,94
1656	21,73	4,5191E-09	46795	5,8479E-07	0,52		7,2087E-07	0,94
1896	26,3	4,6244E-09	39902	6,4128E-07	0,52		7,3082E-07	0,94

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
2016	28,38	4,7126E-09	42194	6,4044E-07	0,52		7,265E-07	0,94
2064	28,4	4,7249E-09	40639	6,5854E-07	0,52		7,2718E-07	0,94
2160	29,62	4,7294E-09	43026	6,1872E-07	0,52		7,2494E-07	0,94
2232	23,28	4,4206E-09	53737	4,6082E-07	0,54		7,1458E-07	0,94
2352	28,78	4,6894E-09	46269	5,7713E-07	0,53		7,2112E-07	0,94
2400	31,29	4,7302E-09	46942	5,6362E-07	0,53		7,2343E-07	0,94
2520	30,97	4,74E-09	45742	5,7418E-07	0,53		7,2215E-07	0,94
2544	29,59	4,6854E-09	49116	5,3346E-07	0,53		7,1973E-07	0,94
2568	31,82	4,6975E-09	51601	5,1212E-07	0,53		7,184E-07	0,94
2664	34,55	4,7753E-09	47229	4,9338E-07	0,54		7,3344E-07	0,93
2736	30,98	4,6735E-09	52532	4,348E-07	0,55		7,2658E-07	0,93
2832	32,53	4,6322E-09	56262	4,0287E-07	0,56		7,2325E-07	0,93
2904	29,76	4,5068E-09	67572	3,3372E-07	0,57		7-143E-07	0,92
3000	33,09	4,7085E-09	52788	4,1906E-07	0,55		7,284E-07	0,93
3840	24,47	4,8489E-09	71420	3,5229E-07	0,56		7,1672E-07	0,92
3984	30,34	5,0655E-09	73822	3,5226E-07	0,56		7,1428E-07	0,92
4080	28,93	5,1419E-09	79409	3,3426E-07	0,56		7,0997E-07	0,92
4176	24,64	5,1495E-09	92736	2,8169E-07	0,57		7,0302E-07	0,92
4248	25,23	5,2166E-09	86375	2,8672E-07	0,58		7,0616E-07	0,92
4344	29,20	5,2831E-09	90472	2,8066E-07	0,58		7,033E-07	0,92
4416	34,20	5,443E-09	94022	2,852E-07	0,57		7,0091E-07	0,92
4512	28,11	5,4691E-09	79791	3,0857E-07	0,57		7,0922E-07	0,92
4584	34,51	5,5912E-09	91723	2,8615E-07	0,57		7,0181E-07	0,92
4680	26,17	5,5241E-09	89871	2,7025E-07	0,58		7,0252E-07	0,92

(Continuação)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
4752	25,35	5,6637E-09	85670	2,8067E-07	0,58		7,0479E-07	0,92
4992	27,01	6,0101E-09	81784	2,7926E-07	0,59		7,0597E-07	0,92
5064	24,31	6,2002E-09	83412	2,7339E-07	0,59		7,0491E-07	0,92
5184	25,04	6,6704E-09	89915	2,4755E-07	0,60		7,0187E-07	0,91

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.4 - Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 5.18 para a amostra anodizada em banho de CeTSA em imersão em NaCl 0,5M até 960h. (Continua)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
24	13,67					1,9946E07	7,9827E-07	0,97
48	17,39					2,8389E07	7,9923E-07	0,96
72	19,18					2,9549E07	8,1196E-07	0,96
96	25,52					4,6483E07	8,0744E-07	0,95
120	8,896		87,79	1,9439E-04	0,39	5,0355E07	7,8641E-07	0,96
144	8,896		156,1	1,1584E-04	0,39	6,8819E07	7,8005E-07	0,96
168	4,431		264,9	3,6043E-05	0,43	1,9675E08	7,724E-07	0,96
192	4,248		372,6	8,9605E-06	0,52	2,0551E08	7,6914E-07	0,96
312	3,416	6,1082E-09	2405	4,19E-05	0,30		7,5821E-07	0,96
360	7,028	5,6957E-09	3861	1,634E-05	0,34		7,5193E-07	0,95
480	10,76	5,3283E-09	6298	7,1523E-06	0,38		7,4351E-07	0,95
504	8,344	5,1811E-09	6989	5,7731E-06	0,39		7,4133E-07	0,95
528	7,858	5,0253E-09	8368	4,2929E-06	0,41		7,3589E-07	0,95
624	17,98	5,144E-09	10258	3,1915E-06	0,43		7,4363E-07	0,94
696	15,36	4,9211E-09	13383	2,183E-06	0,45		7,3465E-07	0,93

(Conclusão)

Tempo (h)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cpw ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEp ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEb ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$)	nb
792	10,81	4,8341E-09	19291	1,8259E-06	0,45		7,2291E-07	0,93
864	16,10	4,7813E-09	19214	1,4345E-06	0,47		7,2183E-07	0,93
960	11,38	4,6774E-09	20992	1,2276E-06	0,48		7,2297E-07	0,93

Fonte: Próprio autor.