

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**PROTEÇÃO DA LIGA AA7075-T6 POR ANODIZAÇÃO TARTÁRICO-
SULFÚRICA E PÓS-TRATAMENTO COM ÁCIDO
HEXAFLUOROZIRCÔNICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jéssica Salles Pinheiro

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**PROTEÇÃO DA LIGA AA7075-T6 POR ANODIZAÇÃO TARTÁRICO-
SULFÚRICA E PÓS-TRATAMENTO COM ÁCIDO
HEXAFLUOROZIRCÔNICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jéssica Salles Pinheiro

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a. Claudia Trindade Oliveira (Universidade Feevale)

Dra^a Sandra Raquel Kunst (Universidade Feevale)

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva (IPH – UFRGS)

AGRADECIMENTOS

À CAPES, agradeço pela bolsa de mestrado a mim concedida. Aos professores e técnicos do PPGE3M, com quem pude aprender muito e aprofundar meus conhecimentos em ciência e tecnologia dos materiais. Em especial, à minha orientadora e querida professora, Dr^a Jane Zoppas Ferreira, que abriu as portas do Lacor para que eu pudesse aproveitar não só a infraestrutura do laboratório, mas principalmente as melhores experiências acadêmicas, ao lado de professores e colegas incríveis. Também agradeço à minha orientadora por toda paciência ao sanar minhas dúvidas e pela confiança em mim depositada para executar cada etapa do trabalho da forma mais tranquila possível. Tenho muito orgulho em ter como orientadora alguém por quem tenho tanta admiração e vejo como um espelho de profissional e ser humano, desde que era sua aluna de graduação. Se hoje estou feliz com minhas escolhas e sigo meus sonhos é porque tenho essa grande inspiração!

Ao meu amigo e colega Henrique Piaggio Cardoso, pelo auxílio incansável em todas as etapas deste trabalho, além dos artigos e apresentações em congressos desde que entrei no programa de pós-graduação, quando ainda nem nos conhecíamos. Sua organização, paciência e altruísmo foram muito valiosos para o trabalho, bem como sua amizade é para mim. Espero poder ajudar outras pessoas da mesma forma, para que assim se crie uma corrente de parceria que acho muito importante – e acreditava ser raro – dentro da carreira acadêmica. Aos meus queridos colegas e amigos Bruno Bezerra, Daniela Bertol, Robson Goes, Júlia Welter e Eduardo Rotta, por estarem sempre ao meu lado, compartilhando as dores e as delícias da vida de pós-graduandos, além dos demais colegas da sala 105 do Lacor. Ao Gabriel e à Nicolle, alunos de iniciação científica responsáveis pela realização de várias etapas práticas deste trabalho, com toda dedicação possível, sempre capazes de conciliar o trabalho no laboratório com as disciplinas da graduação e demais atividades.

Ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale, em especial à Prof^a Dr^a Claudia Trindade de Oliveira, pela oportunidade de realizar uma parte do trabalho nas dependências da universidade e pelo auxílio prestado. Ao coordenador do laboratório, Prof. Fernando Dal Pont Morisso, e às técnicas Giovanna Zoppas Pierezan e Bruna Zorzanello pela disponibilidade e acolhimento, me fazendo sentir em casa e auxiliando da melhor forma possível.

Às minhas melhores amigas: Yasmin, Isadora, Winnie, Alana, Daniela e Luisa, por sempre ouvirem meus desabafos e me ajudarem a superar cada desafio, me enchendo de confiança. Ao meu pai, Diógenes, agradeço pelo amor e carinho em todos os momentos, e também pela valorização e entusiasmo em relação ao meu trabalho, me ajudando inclusive na elaboração de ferramentas para facilitar meus experimentos. À minha irmã, Francielli, pelo amor e companheirismo, tanto para comemorar cada pequena conquista, quanto para dar conselhos nas horas difíceis. À minha mãe, Tania, agradeço por me apoiar incondicionalmente, de forma emocional e financeira, para que eu possa seguir meus sonhos e ainda ter o conforto de um lar que supre todas as minhas necessidades. Sem essa estrutura talvez eu não estivesse concluindo o projeto dentro do período que havia planejado, ou sequer teria conseguido abrir mão do trabalho na indústria para seguir a carreira acadêmica. Tive a sorte de ter nascido em uma família privilegiada e sou muito grata por isso. Espero poder retribuir todas essas oportunidades à sociedade da melhor forma possível, buscando sempre auxiliar na construção de uma sociedade menos desigual e com cada vez maior acesso à educação pública de qualidade.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 2. OBJETIVOS..... | 21 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 21 |
| 2.1.1. Objetivos Específicos | 21 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA..... | 22 |
| 3.1. Ligas de alumínio da Série 7000..... | 22 |
| 3.1.1. Liga AA7075 | 22 |
| 3.2. Corrosão de Ligas de Alumínio da Série 7000 | 27 |
| 3.3. Anodização de Ligas de Alumínio..... | 33 |
| 3.3.1. Breve panorama histórico do processo de anodização | 33 |
| 3.3.2. Morfologia do filme de óxido formado por anodização..... | 33 |
| 3.3.3. Parâmetros importantes no processo de anodização..... | 35 |
| 3.3.4. Mecanismos de formação e crescimento do filme de óxido..... | 36 |
| 3.3.5. Anodização Crômica | 40 |
| 3.3.6. Anodização em Ácido Tartárico-Sulfúrico..... | 40 |
| 3.3.7. Efeitos da presença de intermetálicos na formação da camada anódica .. | 42 |
| 3.4. Impedância Eletroquímica como Método de Caracterização de Camadas de Anodização | 45 |
| 3.5. Selagens e Pós-Tratamentos à Anodização | 48 |
| 3.5.1. Selagem Hidrotérmica | 49 |
| 3.5.2. Outros Processos de Selagem e Pós-Tratamentos | 51 |
| 3.6. Revestimentos de Conversão Sobre Ligas de Alumínio..... | 58 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 5.1. Material..... | 69 |
| 5.2. Métodos | 69 |
| 5.2.1. Preparação das Amostras Para Anodização..... | 69 |
| 5.2.2. Processo de Anodização | 71 |
| 5.2.3. Revestimento de Conversão de Zr..... | 73 |
| 5.3. Revestimento de Conversão de Zr Diretamente Sobre a AA7075-T6..... | 75 |
| 5.4. Caracterização da Camada Anodizada e do Revestimento de Conversão | 77 |
| 5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)..... | 77 |
| 5.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica..... | 77 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.4.3. | Montagem dos Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE) Através dos Diagramas de EIE..... | 78 |
| 5.4.4. | Análise de Ângulo de Contato Superficial | 78 |
| 5.5. | Comparação Macroscópica de Resistência à Corrosão em NaCl | 78 |
| 6. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 79 |
| 6.1. | Caracterização da Liga AA7075-T6 | 79 |
| 6.2. | Revestimento de Conversão de Zr Diretamente Sobre a Liga AA7075-T6 | 80 |
| 6.3. | Análises de diferentes preparações superficiais prévias à anodização | 87 |
| 6.3.1. | Decapagem intensa | 87 |
| 6.3.2. | Demais Processos de Preparação Superficial | 88 |
| 6.4. | Curva de Anodização em Ácido Tartárico-Sulfúrico para a Liga AA7075-T691 | |
| 6.5. | Caracterização Morfológica das Amostras Anodizadas e Pós-Tratadas..... | 92 |
| 6.6. | Análises de Ângulo de Contato | 101 |
| 6.7. | Caracterização da Camada de Óxido e do Revestimento de Conversão de Zr por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica..... | 103 |
| 6.7.1. | Comparação entre os sistemas sem selagem, selagem hidrotérmica e pós-tratamento com H_2ZrF_6 sobre a liga AA7075 anodizada..... | 103 |
| 6.7.2. | Influência do pH da solução de H_2ZrF_6 | 106 |
| 6.7.3. | Influência da concentração da solução de H_2ZrF_6 | 111 |
| 6.7.4. | Influência do tempo de imersão em NaCl no módulo de impedância em frequências intermediárias..... | 114 |
| 6.8. | Caracterização dos sistemas de proteção através da montagem de circuitos elétricos equivalentes (CEE) a partir de diagramas de EIE | 115 |
| 6.9. | Análise Macroscópica Após Imersão em NaCl | 119 |
| 7. | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 123 |
| 8. | CONCLUSÕES..... | 126 |
| 9. | TRABALHOS FUTUROS..... | 127 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Havilland Comet, o primeiro avião comercial do mundo, nos anos 1950 (GLANCEY, 2014). | 23 |
| Figura 2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da AA7075 após têmpera, tratamento chamado de SW60 (a), envelhecimento T6 (b) e envelhecimento T76 (c) (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004). | 24 |
| Figura 3 – Imagens de microscopia ótica compondo as 3 diferentes faces de uma amostra da liga AA7075 laminada, mostrando suas partículas constituintes (HARLOW; WANG; WEI, 2006). | 26 |
| Figura 4 – Micrografia ótica das partículas constituintes da superfície do plano LS da liga AA7075 (HARLOW; WANG; WEI, 2006). | 26 |
| Figura 5 – Ilustração da corrosão por pites em ligas de alumínio (DAVIS, 1987). | 27 |
| Figura 6 – Modelos conceituais de interações matriciais (corrosão local) para uma partícula catódica (a) e uma partícula anódica (b) em relação à matriz de Al (WEI; LIAO; GAO, 1998). | 29 |
| Figura 7 – Relação esquemática entre as partículas e a corrosão por pites na superfície LS da liga AA7075, representada na Figura 3 (HARLOW; WANG; WEI, 2006). | 30 |
| Figura 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica após medição de OCP por 10 min para os tratamentos SW60, T6 e T76 da AA7075 em NaCl 3,5% com pH 4 (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004). | 31 |
| Figura 9 – Micrografias da superfície exposta (A e C) e da secção transversal (B e D) da AA7075-T6 após polarização potenciodinâmica interrompida no primeiro potencial de falha (A e B) e no segundo potencial de falha (C e D) em NaCl 3,5% com pH 4 (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004). | 32 |
| Figura 10 – Micrografias da superfície exposta (A e C) e da secção transversal (B e D) da AA7075-T6 após polarização potenciodinâmica interrompida no primeiro potencial de falha (A e B) e no segundo potencial de falha (C e D) em NaCl 3,5% com pH 4 (MORETO et al., 2014). | 32 |
| Figura 11 – Esquema mostrando os dois diferentes tipos de óxido anódico de alumínio (OAA): tipo barreira (a) e tipo poroso (b) (LEE; PARK, 2014). | 34 |
| Figura 12 – Esquema representando a estrutura genérica do óxido anódico de alumínio de acordo com as escalas determinadas por O’Sullivan e Wood em 1968 (RUNGE, 2018). | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 – Diagramas esquemáticos mostrando as reações interfaciais elementares para os óxidos tipo barreira (a) e do tipo poroso (b) (LEE; PARK, 2014). | 37 |
| Figura 14 – Diagrama esquemático da cinética de crescimento do óxido anódico de alumínio (OAA) em condições galvanostáticas (a) e ilustrações da camada de óxido correspondente a cada estágio (b) (LEE; PARK, 2014). | 38 |
| Figura 15 - Curva de anodização galvanostática da liga AA7075 em ácido sulfúrico 15% e densidade de corrente de 2.15 A/dm ² (TENG-SHIH SHIH, 2015). | 38 |
| Figura 16 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra da liga AA7075 anodizada de acordo com a curva da Figura 14 (TENG-SHIH SHIH*, 2015). | 39 |
| Figura 17 – Diagrama esquemático da camada porosa mostrando a região de incorporação de ânions (sombreada) (THOMPSON, 1997). | 39 |
| Figura 18 – Comportamento para anodização de alumínio puro em ácido sulfúrico 0.46M a 2.5 mA/cm ² na presença e ausência de 150 g/L de ácido tartárico (CURIONI et al., 2009). | 41 |
| Figura 19 – Morfologia da liga AA2024 após anodização potencioestática em TSA por 20 min segundo Boisier, em maior aumento (a) e segundo Garcia-Rubio, em menor aumento (b), ambos sob potencial constante de 14 V, em um banho de C ₄ H ₆ O ₆ (80 g/L) e H ₂ SO ₄ (40 g/L), a 37 °C (BOISIER et al., 2009), (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a). | 42 |
| Figura 20 – Micrografias de MEV da liga AA7075-T6 após decapagem (a) e após anodização em ácido sulfúrico 0.4 M (b)(SAENZ DE MIERA et al., 2010b). | 43 |
| Figura 21 – Micrografias de óxidos porosos formados em ácido fosfórico 0.3 M a 120V em substrato de alumínio puro (a) e liga Al-0.05%Cu (b) (MOLCHAN et al., 2010)... | 44 |
| Figura 22 – Micrografia da seção transversal da liga AA2024 após anodização a 2 V (SCE) em ácido sulfúrico 0.46 M (CURIONI et al., 2008). | 45 |
| Figura 23 – Circuitos equivalentes utilizados para modelar o comportamento de filmes anodizados sem selagem (a) e parcialmente selados (b) (GONZÁLEZ et al., 1999). | 47 |
| Figura 24 – Diagramas de bode para camadas de óxido de alumínio poroso preparadas sob densidade de corrente constante de 16 mA/cm ² e tempo de selagem de 0.5 min/μm (◇), 1 min/μm (○), 2 min/μm (□) e 3 min/μm (Δ)(HITZIG et al., 1984). | 48 |
| Figura 25 – Esquema mostrando os estágios da selagem hidrotérmica (LÓPEZ et al., 2006). | 50 |
| Figura 26 – Imagem de MEV da superfície da liga AA2524 anodizada em TSA a 10 V e hidrotérmicamente selada (GUADAGNIN, 2017). | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 27 – Curvas de impedância para a liga AA7075 anodizada em ácido bórico-sulfúrico e seladas em sulfato de ítrio por 30 min (a) e nitrato de cério por 30 min (b)(MANSFELD et al., 1998)..... | 52 |
| Figura 28 – Curvas de polarização da liga AA7075 anodizada e selada por diferentes métodos em solução neutra de NaCl 1 M(ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003). | 53 |
| Figura 29 – Diagramas de Bode para filmes de óxido sem selagem e com diferentes tipos de selagem após exposição a NaCl 1 % (HU et al., 2015). | 53 |
| Figura 30 – Micrografia da liga AA2024 anodizada em TSA sem selagem (a), após tratamento com Alodine® (b), selagem térmica (c) e selagem com $K_2Cr_2O_7$ (d); diagramas de Bode comparando as 4 condições (e) (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a).. | 54 |
| Figura 31 – Imagens de MEV para a AA2024-clad anodizada em TSA sem selagem (a) e protegida pelo revestimento sol-gel (b) (CAPELOSSI et al., 2014). | 55 |
| Figura 32 – Diagramas de Bode para a AA2024-T3 clad anodizada em TSA e protegida com o revestimento sol-gel em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5 M (CAPELOSSI et al., 2014). | 56 |
| Figura 33 – Modelos físicos das camadas anodizadas pós-tratadas e os circuitos elétricos equivalentes utilizados para os diagramas EIE: selagem hidrotérmica (a) e protegidos com o revestimento híbrido sol – gel (b) (CAPELOSSI et al., 2014). | 56 |
| Figura 34 – Diagramas de Bode de módulo de impedância e ângulo de fase de diferentes sistemas de selagem para a liga AA2024 anodizada em TSA (CARANGELO et al., 2016). | 57 |
| Figura 35 – Curvas de impedância comparando a anodização em TSA da liga AA2024 selada com diferentes processos após imersão em solução de NaCl 3,5% por 28 dias (WANG et al., 2019). | 58 |
| Figura 36 – Curvas de OCP medidos para a liga AA1050 em banho de H_2ZrF_6 de pH 4.5 em diferentes tempos de imersão, mostrando o estágio II como o mais estável (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015). | 61 |
| Figura 37 – Imagem de MEV da AA6016 após 300 s de imersão em banho de conversão de Zr-Ti, evidenciando a presença de trincas na região sobre um intermetálico (ANDREATTA et al., 2007). | 61 |
| Figura 38 – Representação esquemática do mecanismo de deposição da camada de conversão de Zr/Ti sobre AA6016 (adaptado de (ANDREATTA et al., 2007))..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 39 – Imagem de MEV da liga AA7075-T6 com o revestimento de conversão de Zr, Mn e Mo (a); espectro de EDS da região sobre o intermetálico (b) e na periferia do intermetálico (c) (SANTA COLOMA et al., 2015)..... | 64 |
| Figura 40 – Diagramas de Bode da amostra não tratada (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr de concentração 100 mg/L, pH 4,5, por 3 min, a 25 °C (b) após imersão em NaCl 3,5% por diferentes períodos de tempo (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015)..... | 65 |
| Figura 41 – Espectros de EDS sobre diferentes regiões da superfície da liga AA1050 com o revestimento de conversão à base de H_2ZrF_6 (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015)..... | 66 |
| Figura 42 – Imagem de MEV de uma região com um intermetálico rico em Cu na superfície da liga AA6014 coberta por um revestimento de conversão à base de ZrO_2 (120 s de imersão) (a), espectros de EDS medidos nos pontos 1 (b), 2 (c) e 3 (d) (SARFRAZ et al., 2014)..... | 67 |
| Figura 43 – Imagens de MEV de seção transversal da liga AA2024 anodizada em TSA (a), com adição de 0,1% (b) e 0,5% de H_2ZrF_6 (b) a 20 °C, por 1560 s (ELAISH et al., 2018)..... | 68 |
| Figura 44 – Amostra da liga AA7075 antes (a) e depois da preparação superficial segundo o procedimento 6 (b)..... | 70 |
| Figura 45 - Fluxograma com os diferentes métodos de preparação das amostras para anodização, sendo o último, em destaque, escolhido para os passos seguintes do trabalho. | 71 |
| Figura 46 – Procedimento de anodização em andamento. | 72 |
| Figura 47 – Célula montada durante o procedimento de anodização..... | 73 |
| Figura 48 – Amostra anodizada passando pelo processo de <i>dip-coating</i> para receber o revestimento de conversão de Zr..... | 74 |
| Figura 49 - Fluxograma com os processos realizados após a anodização em TSA. | 75 |
| Figura 50 - Fluxograma de preparação das amostras não anodizadas e tratadas com H_2ZrF_6 | 76 |
| Figura 51 – Superfície da liga AA7075 apenas lixada e desengraxada (a) e decapada em NaOH e HNO_3 à temperatura ambiente (b). As partículas circuladas em azul são intermetálicos de Al-Fe-Si; as circuladas em laranja são intermetálicos de Al-Fe, as circuladas em verde, são precipitados de Al-Zn-Mg..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 52 – Região da liga AA7075-T6 lixada e desengraxada com diferentes partículas de segunda fase, numeradas conforma foi realizada a análise de EDS. | 80 |
| Figura 53 – Imagem de MEV da amostra lixada e desengraxada com o revestimento de conversão de Zr. | 81 |
| Figura 54 – Imagem de MEV da amostra decapada apenas em NaOH com o revestimento de conversão de Zr..... | 83 |
| Figura 55 – Imagem de MEV da amostra decapada em NaOH (10 % por 2 min) e HNO ₃ (30 % por 30 s), à temperatura ambiente, com o revestimento de conversão de Zr..... | 85 |
| Figura 56 – Imagens de MEV da AA7075 preparada por decapagem intensa e anodizada em TSA, em dois modos diferentes de imagem: luz incidindo em todos os quadrantes (a) e sem um par de quadrantes, para mostrar a topografia da superfície (b); em maior aumento, onde as setas vermelhas apontam ataque intergranular e as azuis indicam o ataque preferencial ao redor de partículas intermetálicas (c) e a seção transversal (d).. | 87 |
| Figura 57 – Micrografias de topo (a, c, e) e de seção transversal (b, d, f) de amostras da liga AA7075 após anodização em TSA: apenas desengraxada (a-b), jateada com microesferas de vidro (c-d) e jateada com microesferas de aço inox (e-f)..... | 89 |
| Figura 58 – Imagens de MEV das seções transversais da AA7075 anodizada após lixamento seguido de: desengraxe (a) e decapagem pelo Processo 6 (b)..... | 90 |
| Figura 59 – Transiente de tensão durante a anodização galvanostática, com aplicação de 1 A.dm ⁻² , em TSA, da liga AA7075 após 20 min (a) e até os 40 s iniciais (b). | 91 |
| Figura 60 – Micrografias de MEV das superfícies da liga AA7075 anodizadas em TSA sem selagem (a), após selagem térmica (b) e após imersão em solução de H ₂ ZrF ₆ 1% com pH 3 (c) e 3.5 (d)..... | 92 |
| Figura 61 – Micrografias de MEV em maior aumento da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a) e após imersão em solução de H ₂ ZrF ₆ 1% com pH 3..... | 93 |
| Figura 62 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem, indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS. | 94 |
| Figura 63 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersa em solução de H ₂ ZrF ₆ de pH 2,5, indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS. | 95 |
| Figura 64 – Micrografias ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersas em solução de H ₂ ZrF ₆ 1% com pH 3 (a) e 3.5 (b), indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS. | 96 |
| Figura 65 – Região heterogênea do óxido da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Figura 66 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersa em solução de H_2ZrF_6 1% com pH 4..... | 99 |
| Figura 67 – Imagens de MEV das seções transversais de amostras da AA7075 anodizadas em TSA: sem selagem (a), tratadas com H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 (b) e selada hidrotérmicamente (c), com seus respectivos valores de espessura e desvios padrão. 100 | |
| Figura 68 – Comparação dos ângulos de contato encontrados para as diferentes superfícies da AA7075. | 102 |
| Figura 69 – Imagens de gota séssil obtidas sobre as superfícies da liga AA7075 somente lixada (a), anodizada em TSA sem selagem (b), anodizada em TSA com selagem térmica (c), anodizadas em TSA e tratadas com solução de H_2ZrF_6 (d-g): 0,5 % com pH 3 (d), 0,5 % com pH 3,5 (e), 1 % com pH 3 (f), 1 % com pH 3,5 (g), e somente decapada em NaOH e HNO_3 e tratada com H_2ZrF_6 1 % pH 3,5 (h), com seus respectivos valores de ângulo de contato e desvios padrão..... | 102 |
| Figura 70 – Diagramas de Bode após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5 M para a liga AA7075-T6 anodizada em TSA sem selagem (a-b), após selagem hidrotérmica (c-d) e após imersão em H_2ZrF_6 1 % com pH 3,5..... | 105 |
| Figura 71 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 1 % com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M..... | 108 |
| Figura 72 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 0,5% com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M..... | 109 |
| Figura 73 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 0,1% com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5M..... | 110 |
| Figura 74 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 obtidos após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M. | 113 |
| Figura 75 - Variação do módulo de impedância com tempo de imersão em NaCl 0,5 M para 2 frequências médias: 26 Hz (a) e 372 Hz (b). | 114 |
| Figura 76 – Esquemas de circuito elétrico equivalente para 3 sistemas de proteção diferentes para a AA7075 anodizada em TSA: sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b) e com revestimento de conversão de Zr a partir de uma solução de H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 (c). | 117 |

Figura 77 – Superfícies da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b), tratadas com ácido hexafluorozircônico 0,1 % com pH 3,5 (c), 0,5 % com pH 3,5 (d), 1 % com pH 3,5 (e) e 1 % com pH 3,0 (f) após 24 dias de imersão em NaCl 0,5 M. 120

Figura 78 – Superfícies da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b), tratadas com ácido hexafluorozircônico 0,5 % com pH 3,0 (c), 0,5 % com pH 3,5 (d), 0,5% com pH 4,0 (e), 1 % com pH 3,0 (f), 1 % com pH 3,5 (g) e 1 % com pH 4,0 (h) após 42 dias de imersão em NaCl 0,1 M. 121

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1- Composição (% em massa) da liga AA7075 utilizada neste trabalho..... | 69 |
| Tabela 2 - Nomenclatura utilizada para as principais amostras produzidas..... | 74 |
| Tabela 3 – Composições em massa (%) das partículas de 1 a 8 marcadas na Figura 49 | 80 |
| Tabela 4 - Composições em massa (%) dos pontos 1 ao 5 marcados na Figura 53. | 81 |
| Tabela 5 – Composições em massa (%) dos pontos de 1 a 5 marcados na Figura 54.... | 84 |
| Tabela 6 - Composições em massa (%) das partículas 1 a 5 marcadas na Figura 55..... | 85 |
| Tabela 7 - Espessuras das camadas de óxido da AA7075 anodizada em TSA após diferentes preparações superficiais | 90 |
| Tabela 8 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 ao 4 da Figura 62. | 95 |
| Tabela 9 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos de 2 a 4 da Figura 60 | 96 |
| Tabela 10 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 5 da Figura 64-a | 97 |
| Tabela 11 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 5 da Figura 64-b | 97 |
| Tabela 12 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 4 da Figura 66. | 99 |
| Tabela 13 – Parâmetros ajustados aos circuitos elétricos para as curvas de impedância dos principais sistemas de proteção à liga AA7075 após 1 h de imersão em NaCl 0,5 M . | 118 |
| Tabela 14 – Parâmetros ajustados aos circuitos elétricos para as curvas de impedância dos principais sistemas de proteção à liga AA7075 após 24 h de imersão em NaCl 0,5 M | 118 |

RESUMO

Ligas de alumínio da série 7XXX (Al-Zn-Mg) apresentam elevada resistência mecânica e baixo peso, propriedades solicitadas pela indústria aeronáutica. Seu melhor desempenho mecânico se deve ao endurecimento por precipitação, obtido por tratamento térmico. A partir desse processo são formadas partículas de segunda fase, responsáveis, muitas vezes, por uma maior suscetibilidade à corrosão localizada. Um dos métodos mais utilizados para a proteção contra corrosão de ligas de alumínio consiste em anodização, através do qual um filme de óxido poroso é produzido eletroliticamente. Para aumentar a proteção à corrosão, os poros da camada de óxido são muitas vezes selados em água fervente por um determinado tempo, o que implica um gasto de energia. Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de proteção à liga AA7075-T6 composto por dois diferentes revestimentos de conversão: anodização em ácido tartárico-sulfúrico e pós-tratamento com ácido hexafluorozircônico (H_2ZrF_6), por imersão à temperatura ambiente. Quando aplicado diretamente a ligas de alumínio, o desempenho do revestimento de conversão à base de ácido hexafluorozircônico é influenciado por alguns parâmetros, tais como o pH e a concentração da solução de imersão. Portanto, no presente trabalho foram estudadas diferentes condições de soluções de H_2ZrF_6 para o pós-tratamento da liga AA7075-T6 anodizada. As amostras foram comparadas a amostras hidrotermicamente seladas e não seladas. As caracterizações morfológica e química das amostras foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS). A resistência à corrosão foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em NaCl 0,5 M e montagem de circuitos elétricos equivalentes para os sistemas de proteção que apresentaram melhor desempenho anticorrosivo. Análises de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a molhabilidade das superfícies. As áreas expostas a soluções de NaCl 0,5 M durante 24 dias e NaCl 0,1 M durante 42 dias foram comparadas macroscopicamente. O revestimento de óxido de Zr nanométrico foi efetivamente depositado sobre a camada anodizada da liga, apresentando maiores concentrações sobre e ao redor de partículas intermetálicas. As propriedades superficiais da camada anodizada foram modificadas pelo óxido de Zr nanométrico, resultando em uma superfície hidrofóbica. As amostras pós-tratadas com H_2ZrF_6 em uma concentração de 1% e pH 3,5 apresentaram resistência à corrosão equiparável às seladas hidrotermicamente e ainda mais duradoura. Portanto, a camada de óxido de Zr nanométrico depositada sobre a liga AA7075-T6 anodizada em ácido tartárico-sulfúrico

se mostrou uma alternativa de pós-tratamento de maior resistência à corrosão por longos tempos de imersão em relação à selagem hidrotérmica.

Palavras-chave: ligas de alumínio, anodização, revestimentos, corrosão.

ABSTRACT

Aluminum alloys from 7XXX series (Al-Zn-Mg) show high mechanical resistance and low weight, both required properties for aircraft industry. Its better mechanical performance is due to hardening by precipitation, commonly named ageing, obtained by heat treatment. Through this process second phase particles are formed, which are also responsible for an increase in localized corrosion susceptibility. One of the most used methods for corrosion protection of aluminum alloys consists in anodizing, through which a porous oxide film is produced electrolytically. In order to increase corrosion protection, the pores of the oxide layer are often sealed in boiling water for a certain time, which implies an energy spending. In this work, a protection system for AA7075-T6 alloy was developed, consisting of two different conversion coatings: anodizing in tartaric-sulphuric acid and a post-treatment in hexafluorozirconic acid (H_2ZrF_6), by immersion at room temperature. When applied directly on aluminum alloys, the anticorrosive performance of conversion coating based in hexafluorozirconic acid can be influenced by some parameters, such as pH and concentration of immersion solution. Therefore, in the present work, different concentration and pH conditions of H_2ZrF_6 solutions on anodized AA7075-T6 alloy were studied. The samples were compared to hydrothermally sealed and unsealed samples. Morphological and chemical characterization were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), respectively. Corrosion resistance was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in NaCl 0,5 M and fitting of equivalent electrical circuits for the protection systems that showed better anticorrosive performance. Contact angle analyses were performed to evaluate the wettability of the surfaces. Areas exposed to 0,5 M NaCl solutions for 24 days and NaCl 0,1 M during 42 days were compared macroscopically. The nanometric Zr oxide coating was effectively deposited on the anodized alloy layer, showing higher concentrations upon and around intermetallic particles. Surface properties

of the anodized layer were modified by the nanometric Zr oxide, resulting in a hydrophobic surface. After treatment with hexafluorozirconic acid with concentration 1% and pH 3,5 the samples showed corrosion resistance comparable to hydrothermally sealed and even more lasting. Therefore, the nanometric Zr oxide layer deposited over the AA7075-T6 alloy anodized in tartaric-sulfuric acid consists an alternative of post-treatment of higher corrosion resistance for longer immersion time in relation to hydrothermal sealing.

Keywords: aluminum alloys, anodizing, coatings, corrosion.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 7000, que contêm principalmente Zn e Mg como elementos da liga, são utilizadas há várias décadas pela indústria aeronáutica. Estas ligas mostram um elevado desempenho estrutural aliado a uma baixa densidade (STARKE; STALEY; STALEYT, 1996). Entretanto, devido ao tratamento térmico a que são submetidos para aumentar sua resistência mecânica, estas ligas se tornam suscetíveis à corrosão localizada. Conseqüentemente, métodos avançados de proteção superficial são exigidos. Os revestimentos de conversão baseados em íons Cr^{+6} foram amplamente utilizados pela indústria por fornecerem excelentes propriedades anticorrosivas e propriedades de auto-reparação (ZHAO et al., 2001b). Não obstante, íons Cr^{+6} são tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, de modo que tratamentos superficiais baseados nos mesmos estão sendo progressivamente proibidos (SANTA COLOMA et al., 2015).

Outro método de proteção para o alumínio e suas ligas consiste em anodização, na qual, em meio ácido e com aplicação de corrente ou potencial, obtém-se uma camada porosa de alumina. Esta camada é capaz de aumentar a resistência à corrosão, especialmente quando selada (O'SULLIVAN; WOOD, 1970), além de possibilitar a ancoragem de outros revestimentos (DIGGLE et al., 1969). O ácido crômico é amplamente utilizado na indústria de aeronaves como eletrólito para anodização de ligas de alumínio, uma vez que promove proteção contra a corrosão adequada, além de melhorar a aderência à pintura. No entanto, por também apresentar problemas relacionados aos íons Cr(VI) , este eletrólito tem sido substituído por banhos mistos de ácidos orgânicos e inorgânicos, tais como o tartárico-sulfúrico, que produz camadas de óxido com resistência à corrosão comparável às produzidas em ácido crômico e compatíveis com os requisitos da indústria aeroespacial (ARENAS; CONDE; DE DAMBORENEA, 2010; GARCÍA-RUBIO et al., 2009a, 2010; LOPEZ et al., 1997) e é ambientalmente correto.

Diferentes técnicas de selagem são utilizadas pela indústria, das quais a mais comum é a selagem térmica, cujo mecanismo envolve a hidratação da alumina. Entretanto, a alta temperatura exigida – 90 °C a 100 °C – e a cinética lenta da reação implicam um consumo de energia elevado, o que induz à substituição deste método por mecanismos de selagem à temperatura ambiente e ecologicamente corretos (COSTENARO et al., 2017; ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003). Todavia, estudos comparando métodos de selagem a quente e a frio com a mesma solução relataram maior resistência à

corrosão para amostras seladas a quente (GARCÍA-RUBIO et al., 2009b; HU et al., 2015). Revestimentos de conversão baseados em H_2ZrF_6 são rapidamente aplicados por pulverização ou imersão diretamente sobre metais e se tornaram métodos promissores de proteção, principalmente quando utilizados antes da pintura (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015). Todavia, esses revestimentos ainda não foram estudados como uma proteção a camadas porosas produzidas por anodização de ligas de alumínio.

Este estudo tem como objetivo avaliar o revestimento de conversão de Zr como um pós-tratamento alternativo para a liga AA7075-T6 anodizada em ácido tartárico-sulfúrico, aplicado por imersão e à temperatura ambiente, comparando seu desempenho ao de amostras com selagem hidrotérmica e sem selagem. Para tanto, foram comparadas diferentes concentrações e valores de pH do ácido hexafluorozircônico para encontrar uma condição de deposição ótima. Análises morfológicas e químicas foram realizadas por MEV e EDS, respectivamente, além de análise do ângulo de contato para avaliar as propriedades superficiais dos diferentes sistemas de proteção. A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As áreas expostas foram fotografadas e comparadas após 24 dias de imersão em NaCl 0,5 M e após 42 dias em NaCl 0,1 M. O comportamento das amostras cobertas pelo revestimento de conversão foi comparado ao de selagem hidrotérmica, bem como ao das amostras não seladas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar o sistema de proteção composto por anodização em ácido tartárico-sulfúrico e revestimento de conversão à base de ácido hexafluorozircônico sobre a liga AA7075-T6, analisando quanto a resistência à corrosão do sistema.

2.1.1. Objetivos Específicos

- Caracterizar o revestimento de conversão de Zr diretamente sobre a liga AA7075-T6, a fim de compreender seu mecanismo de deposição e posteriormente compará-lo ao que tem sido utilizado pela indústria sobre a camada anodizada da liga;
- Testar diferentes preparações superficiais prévias à anodização da liga AA7075-T6, a fim de se obter o filme mais uniforme possível;
- Realizar o pós-tratamento à base de ácido hexafluorozircônico, aplicado por imersão sobre as amostras anodizadas, bem como a selagem hidrotérmica, para comparação;
- Analisar o desempenho corrosivo das amostras por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Propor circuitos equivalentes para os principais diagramas de impedância eletroquímica obtidos, com a finalidade de caracterizar os diferentes sistemas de proteção;
- Avaliar as propriedades de hidrofobicidade de cada sistema através de análises de ângulo de contato, visando a obtenção de um filme mais hidrofóbico e, conseqüentemente, mais resistente à corrosão;
- Comparar o desempenho eletroquímico de amostras submetidas ao revestimento de conversão de Zr sob diferentes condições de concentração – 0,1 %, 0,5 % e 1 % – e pH – 2,5, 3, 3,5 e 4 – da solução de ácido hexafluorozircônico e encontrar uma condição ótima para o tratamento em termos de proteção à corrosão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1.Ligas de alumínio da Série 7000

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do alumínio, diferentes tipos de ligas são formados pela adição de elementos como zinco, magnésio, entre outros. Como a solubilidade do alumínio nestes elementos é limitada, formam-se partículas de segunda fase, que são responsáveis pelo aprimoramento do desempenho mecânico (KUŽNICKA, 2009; THOMPSON, 1997). Algumas vantagens dessas ligas em relação às tradicionais, de base ferrosa, são: baixo peso, boa resistência à corrosão, boa condutividade térmica e elétrica. Soma-se a isso o fato de algumas das ligas de alumínio poderem ser fabricadas em condições brandas e termicamente tratadas a temperaturas comparáveis às usadas para aços estruturais, tornando-as muito atraentes à fabricação de várias partes de mísseis e aviões (LENG et al., 2018; STARKE; STALEY; STALEYT, 1996; WARREN, 2004).

A combinação metalúrgica de Al, Zn e Mg foi considerada por pesquisadores alemães a liga de alumínio com a melhor resposta ao endurecimento por precipitação dentre as ligas investigadas até meados dos anos 1920 (RUNGE, 2018; Y. HUNSICKER, 1976). O elevado desempenho mecânico dessas ligas atraiu o interesse da indústria aeronáutica. Porém, após descoberto que as mesmas apresentavam problemas de trincas por corrosão sob tensão, houve um atraso em sua incorporação aos materiais das aeronaves (Y. HUNSICKER, 1976).

3.1.1. Liga AA7075

Já na década de 1940, a adição de 0.2 a 0.35 % de Cr à liga comercial mais utilizada até então (74S) fez surgir a liga 75S, que passou a ser conhecida como 7075, apresentando maior resistência à corrosão sob tensão (Y. HUNSICKER, 1976). A adição de Cr, entretanto, provocava um efeito adverso no aumento da resistência mecânica da liga em condições de baixas taxas de recozimento, o que limitou sua aplicação a produtos com espessuras menores de 75 mm. Assim que os problemas de fabricação e conformação foram resolvidos, houve um rápido crescimento na produção da liga, que alcançou, em 1950, 22% dos produtos aeronáuticos termicamente tratáveis de uso estrutural da Alcoa (WALTON; SPROWLS; NOCK, 1953). A liga AA7075-T6 foi utilizada em aviões de

guerra, como o B-29, e também no pós-guerra, em aviões comerciais e de passageiros, incluindo o Boeing 707 e o Havilland Comet, nos anos 1940 e 1950 (Figura 1). Apesar de novas ligas terem sido desenvolvidas durante as últimas décadas, a AA7075 é utilizada ainda hoje na fuselagem, asas, perfis estruturais e reforçadores de aviões como o Boeing 787 (BARROSO, 2004; RUNGE, 2018). Além de produtos laminados para aplicação na indústria aeroespacial e aeronáutica, as ligas da série 7000 são utilizadas extrudadas ou forjadas em aplicações na indústria automotiva e de esportes, como em carros, armas e bicicletas. As ligas da série 7000 suprem as necessidades industriais em termos de alta resistência à tração e à fadiga em diversos setores, principalmente nos quais o baixo peso também é um requisito (LENG et al., 2018; RUNGE, 2018).



Figura 1 - Havilland Comet, o primeiro avião comercial do mundo, nos anos 1950 (GLANCEY, 2014).

Os tratamentos térmicos mais comuns realizados para esta liga são o T6 e o T7X, que consistem em solubilização e envelhecimento artificial, isto é, a precipitação de alguns dos elementos se dá em maiores temperaturas. O tratamento do tipo T6 foi o único utilizado para a AA7075 por cerca de 15 anos desde a sua introdução na indústria. Porém, devido à suscetibilidade à corrosão sob tensão verificada, tratamentos em maiores temperaturas – T7X – foram estudados, onde se alcançaram melhores resultados tanto para resistência à corrosão sob tensão, quanto por esfoliação. Mais tarde foram realizados estudos avaliando diversas variáveis de envelhecimento em condições isotérmicas e em dois estágios, o que culminou no desenvolvimento da AA7075-T73, introduzida comercialmente em 1960 (PARK; ARDELL, 1983; WALTON; SPROWLS; NOCK, 1953; Y. HUNSICKER, 1976).

Andreatta e equipe estudaram as diferenças nas micrografias de amostras da AA7075 termicamente tratadas sob diferentes condições de envelhecimento – T6 e T76. O tratamento térmico se deu primeiramente por um banho em uma solução de KNO_3 e NaNO_3 a $470\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, seguido de uma têmpera em água por aproximadamente 2 s. Até esse ponto o tratamento térmico foi chamado de SW60. O envelhecimento T6 foi realizado em banho de silicone dividido em dois estágios, sendo o primeiro durante 7 h a $107\text{ }^\circ\text{C}$ e o segundo por 24 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$; já o T76 foi realizado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e em seguida a $163\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h, ambos de acordo com o padrão AMS-H-6088 da *Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space*. A Figura 2 mostra as microestruturas obtidas após envelhecimento sob as duas diferentes condições estudadas, comparando-as à amostra somente após a têmpera (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2004).

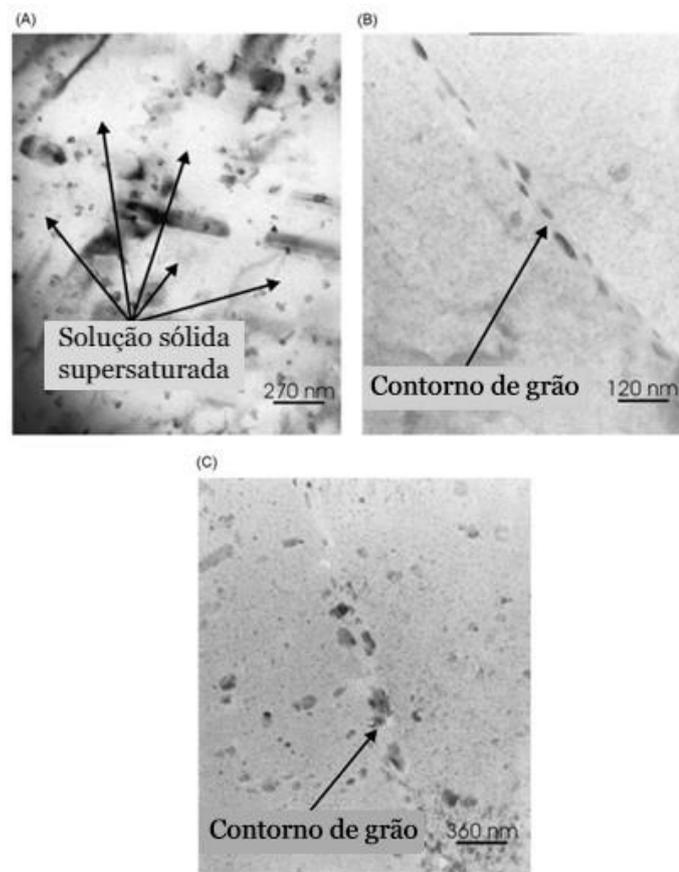


Figura 2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da AA7075 após têmpera, tratamento chamado de SW60 (a), envelhecimento T6 (b) e envelhecimento T76 (c) (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2004).

As zonas livres de precipitados, presentes em maior abundância na amostra que não passou por nenhum dos processos de envelhecimento (Figura 2 – a), correspondem à solução sólida supersaturada de Zn e Mg – elementos responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da liga AA7075 – e resultam da dissolução das partículas de MgZn₂ durante a têmpera. Já as partículas maiores, visíveis nas 3 diferentes situações (Figura 2 – a, c), podem ser identificadas como intermetálicos ou precipitados endurecedores não completamente dissolvidos durante o tratamento térmico (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004). A microestrutura observada na Figura 2 – b, isto é, com precipitados de MgZn₂ finamente distribuídos pela matriz de Al, é tipicamente obtida pelo envelhecimento T6. Ainda, conforme Park e Ardell já haviam observado, ao longo da matriz os precipitados endurecedores possuem apenas poucos nanômetros de diâmetro e, nos contornos de grão, seu tamanho é de cerca de 50 nm (PARK; ARDELL, 1983).

A microestrutura da AA7075 é composta por intermetálicos e precipitados endurecedores (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004; AYER et al., 1985; HAMERTON; CAMA; MEREDITH, 2000; PARK; ARDELL, 1988). Os intermetálicos, partículas de 1 a 20 μm formadas durante os processos de fundição e laminação, são resultado da interação entre os elementos de liga propositalmente adicionados e impurezas presentes na liga (HAMERTON; CAMA; MEREDITH, 2000). Segundo Ayer e equipe, os intermetálicos mais comuns presentes na AA7075 são os de Al-Cu-Fe e, em menores quantidades, os de Mg-Si, seguidos pelos de Al-Fe-Si, Si-O e Al-Fe (AYER et al., 1985). Já os precipitados responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da liga são compostos principalmente por Mg e Zn, e possuem tamanho na escala nanométrica (PARK; ARDELL, 1988). Além disso, os precipitados endurecedores presentes nos contornos de grão afetam diretamente a resistência à corrosão intergranular da liga. A solução utilizada para o tratamento térmico e as condições do envelhecimento modificam o tamanho, a composição e a distribuição dos precipitados dentro da microestrutura da AA7075 (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004).

Harlow e equipe identificaram uma morfologia anisotrópica para a AA7075, com cerca de 2000 partículas por mm² (HARLOW; WANG; WEI, 2006), enquanto Wei e equipe encontraram uma densidade de 1500 partículas por mm² (WEI; LIAO; GAO, 1998). A Figura 3 ilustra a anisotropia através de uma composição de 3 diferentes micrografias óticas de faces perpendiculares de uma amostra da liga, onde LT é o plano da laminação, LS é o plano mais longo transversal à laminação e TS é o plano mais curto

transversal à laminação. As imagens demonstram uma tendência das partículas a se organizarem de acordo com o sentido da laminação. Isto ocorre devido ao esmagamento das partículas maiores, que as alinha preferencialmente na direção da laminação.

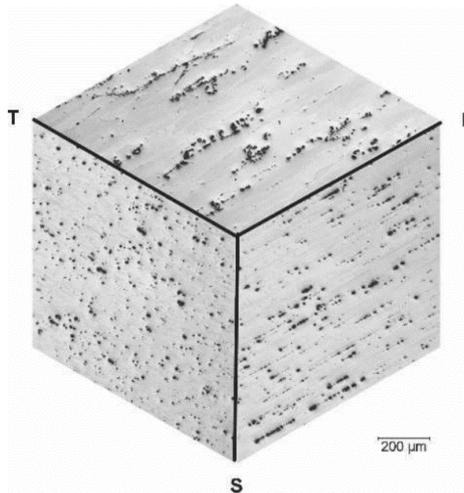


Figura 3 – Imagens de microscopia ótica compondo as 3 diferentes faces de uma amostra da liga AA7075 laminada, mostrando suas partículas constituintes (HARLOW; WANG; WEI, 2006).

A Figura 4 apresenta as partículas da face LS com maior aumento, onde é possível observar a presença de precipitados multifásicos, isto é, a união de partículas de diferentes composições químicas devido a um envelhecimento em condições abaixo das ideais (HARLOW; WANG; WEI, 2006). Apesar de possuir uma composição química satisfatória do ponto de vista mecânico, o tratamento térmico ao qual a liga AA7075 é submetida a deixa vulnerável em relação à corrosão.

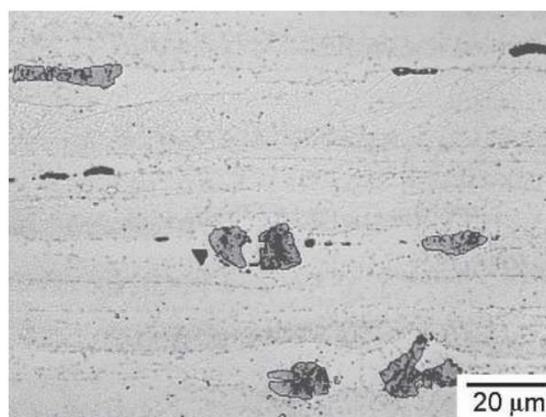


Figura 4 – Micrografia ótica das partículas constituintes da superfície do plano LS da liga AA7075 (HARLOW; WANG; WEI, 2006).

3.2. Corrosão de Ligas de Alumínio da Série 7000

Alumínio e suas ligas são considerados resistentes à corrosão em meios neutros, devido à formação natural de uma camada de óxido de 2 a 3 nm de espessura em sua superfície. Essa camada de Al_2O_3 formada ao ar é amorfa, compacta, aderente e protetiva (SHIMIZU et al., 1991). Segundo o diagrama de Pourbaix para o Al puro, essa camada de óxido é estável dentro da faixa de pH de 4 a 8, fora da qual ocorre a dissolução do mesmo e a superfície do metal fica suscetível ao meio agressivo (POURBAIX, 1974). Ainda que seja aderente e protetiva, a camada de óxido natural formada sobre o Al é afetada pela presença de íons agressivos, principalmente cloretos, que acabam por iniciar o processo de corrosão localizada mesmo em pH neutro. As formas pelas quais pode haver corrosão do alumínio e suas ligas incluem: *pitting*, generalizada, intergranular, esfoliação, filiforme, sob tensão e por fadiga (THOMPSON et al., 1999). *Pitting* ou corrosão por pites é a principal delas, sendo causada, em metais passivos – que formam filmes protetores naturalmente – pela ruptura local da camada passiva (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999). A Figura 5 ilustra o processo descrito. A corrosão por pites em ligas de alumínio de alta resistência é um problema de grande importância, visto que os pites frequentemente atuam como nucleadores de trincas que são propagadas por fadiga durante esforços cíclicos ou dinâmicos (XU; WANG, 2015).

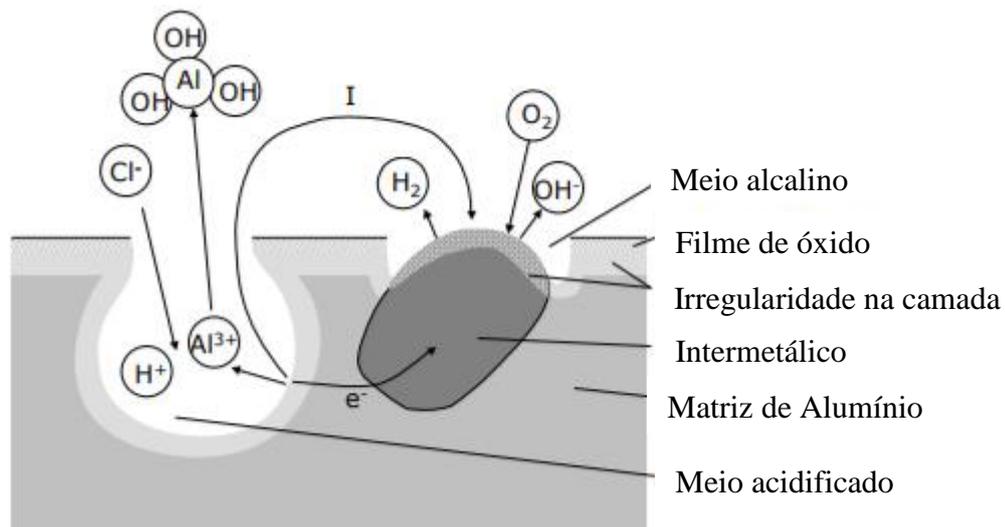
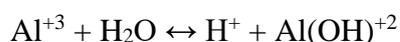


Figura 5 – Ilustração da corrosão por pites em ligas de alumínio (DAVIS, 1987).

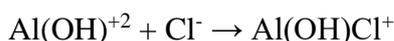
De acordo com Szklarska-Smialowska, que fez um estudo aprofundado da corrosão por pites em alumínio, é possível distinguir quatro estágios desse tipo de corrosão. O primeiro envolve processos que ocorrem sobre o filme passivo e na fronteira entre ele e a solução; o segundo consiste em processos dentro do filme passivo, antes de alguma

mudança microscópica visível ocorrer no mesmo; a terceira, já com formação de pites metaestáveis, que iniciam e crescem por curtos períodos de tempo abaixo do potencial crítico de pite e, então, repassivam-se; e o quarto, onde finalmente ocorre o crescimento do pite estável, acima de um potencial determinado o potencial crítico de pite. A deterioração das propriedades da camada passiva em potenciais mais baixos que o de pite é o que permite a ruptura da camada e produz os pites metaestáveis. A densidade de corrente relativa a um pite metaestável é mais baixa que 10^{-2} A/cm, que é a corrente necessária para que haja o crescimento de pites estáveis. Quando a “tampa” que recobre um pite metaestável se rompe, o pite se repassiva, porque sua corrente é muito baixa para sustentar a solução agressiva, que se dilui no meio (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

As propriedades químicas e físicas da camada passiva influenciam principalmente a iniciação de pites, mas têm um papel secundário no crescimento de pites. Para haver o crescimento de um pite são necessários alta concentração de íons cloreto e pH suficientemente baixo dentro do pite, para que se produza uma condição tão agressiva dentro do pite que ele não seja capaz de se repassivar. No estágio inicial, o pite estável cresce sob controle ôhmico, como resultado da presença de bolhas de hidrogênio na solução dentro do pite e/ou a presença de um sal de alta resistência. Já para maiores tempos, o crescimento tende a ser controlado por difusão. A presença de uma camada de sal regula o transporte de íons dentro e fora dos pites, restringindo a solução dentro do pite e, conseqüentemente, sua repassivação. A química dos pites estáveis envolve a seguinte sequência de reações, descritas por Hagyar e Williams (HAGYARD; WILLIAMS, 1961):



Hidróxido de Al reage com os íons cloreto:



E, então, com água, resultando em acidificação:



Uma vez que o pite é formado, a corrosão tenderá a progredir, devido à diferença de potencial entre a zona anódica dentro do pite – que fica acidificada – e a área catódica ao redor. Além disso, a corrosão será intensificada pela razão desvantajosa entre as zonas

anódica e catódica: a primeira torna-se muito pequena em relação à segunda (SCAMANS; HOLROYD; TUCK, 1987).

Segundo Wei e equipe, a combinação de corrosão por pites e o subsequente crescimento de falha por fadiga pode reduzir significativamente a vida em serviço dos componentes estruturais feitos de ligas como a AA7075. O ataque severo por pites para essas ligas tem sido atribuído às interações entre a matriz de Al e suas partículas constituintes agrupadas. Conforme é mostrado na Figura 6, quando o alumínio é mergulhado em um eletrólito, são formados micropares galvânicos na superfície: entre as fases heterogêneas da liga e entre suas partículas e a matriz de Al (WEI; LIAO; GAO, 1998). Quando essas partículas são catódicas em relação à matriz, a corrosão se dará ao redor das mesmas, isto é, o Al será dissolvido; quando anódicas, são dissolvidas em detrimento da matriz adjacente de Al (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005; BUCHHEIT, 1995; HARLOW; WANG; WEI, 2006; HUGHES et al., 2010; WEI; LIAO; GAO, 1998). Devido à heterogeneidade microestrutural intrínseca a essas ligas, o potencial crítico de pite não serve como uma medida real da resistência das mesmas à corrosão por pites (WEI; LIAO; GAO, 1998).

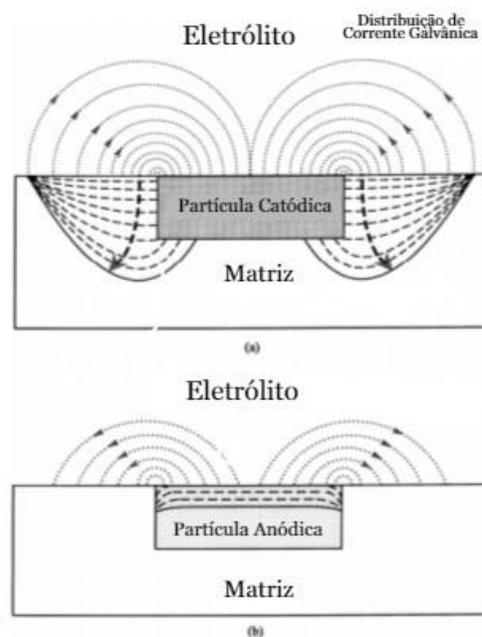


Figura 6 – Modelos conceituais de interações matriciais (corrosão local) para uma partícula catódica (a) e uma partícula anódica (b) em relação à matriz de Al (WEI; LIAO; GAO, 1998).

Sabendo-se que a corrosão por pites é dependente das partículas constituintes da liga e que foi verificado por Harlow e equipe que as mesmas se encontram alinhadas na direção da laminação, é fácil observar a formação de pites seguindo o sentido das partículas, conforme ilustra o esquema da Figura 7. Tanto as partículas quanto os pites estão representados esquematicamente por elipses com maiores e menores raios, dependendo do comprimento e da profundidade de cada pite. As localizações das partículas se tornam críticas para a corrosão por pites, já que é sobre ou ao redor delas que ocorre a nucleação dos pites e os pites mais severos ocorrem nos agrupamentos de partículas. Os pites severos podem muitas vezes se tornar núcleos para falhas por fadiga causada por corrosão (HARLOW; WANG; WEI, 2006).

Genel e equipe estudaram o efeito da corrosão por pites no desempenho das ligas de alumínio de alta resistência, no qual a liga AA7075-T6 mostrou uma redução na resistência à fadiga de até 60 %, baseado numa vida em fadiga de 107 ciclos, dependendo da severidade dos pites (GENEL, 2007). Andreatta e equipe estudaram a corrosão da AA7075 após diferentes tratamentos térmicos através de OCP e polarização potenciodinâmica, observando dois potenciais de falha do filme de óxido para as amostras que passaram por envelhecimento artificial – T6 e T76 – conforme curvas apresentadas na Figura 8. A cada um desses potenciais foi possível atribuir um fenômeno diferente, verificados por MEV (Figura 9), em que o primeiro foi identificado como corrosão por pites e, o segundo, corrosão por esfoliação (ANDREATTA; TERRY; DE WIT, 2004).

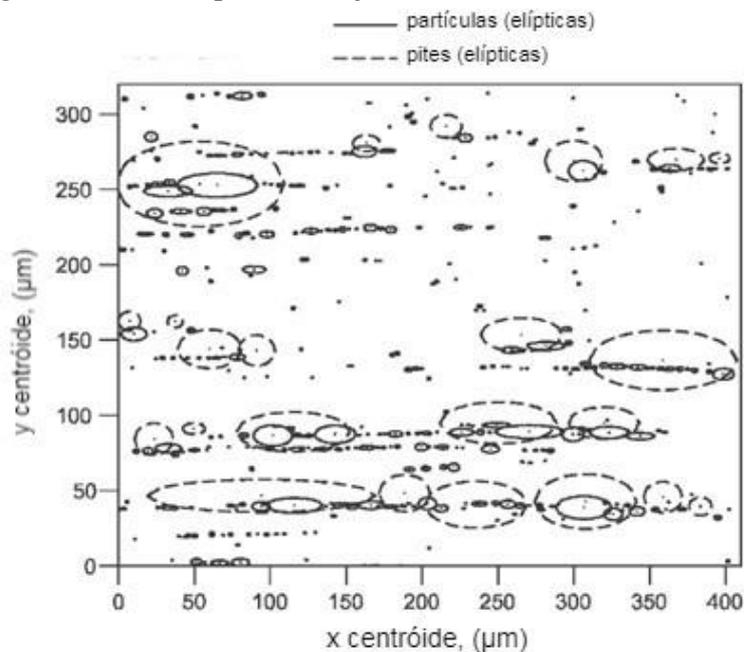


Figura 7 – Relação esquemática entre as partículas e a corrosão por pites na superfície LS da liga AA7075, representada na Figura 3 (HARLOW; WANG; WEI, 2006).

No trabalho de Moreto e equipe (MORETO et al., 2014), que analisaram o comportamento de duas ligas da série 7000 frente à corrosão em NaCl 0.6 M, foi verificado que intermetálicos de Al-Cu-Fe presentes em ambas as ligas provocaram dissolução da matriz adjacente, resultando em uma morfologia de trincheiras (Figura 10), típica para essas ligas, que K. Genel e equipe também haviam encontrado ao observar a corrosão da AA7075-T6 em dois trabalhos (CIRIK; GENEL, 2008; GENEL, 2007). Esse comportamento era esperado, visto que trabalhos anteriores já haviam identificado partículas com essa composição como catódicas em relação à matriz de Al (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2003, 2004; WEI; LIAO; GAO, 1998). Diante dos descritos problemas de corrosão localizada aos quais as ligas de alumínio de alta resistência estão sujeitas, tratamentos superficiais são extensivamente utilizados para melhorar sua resistência à corrosão.

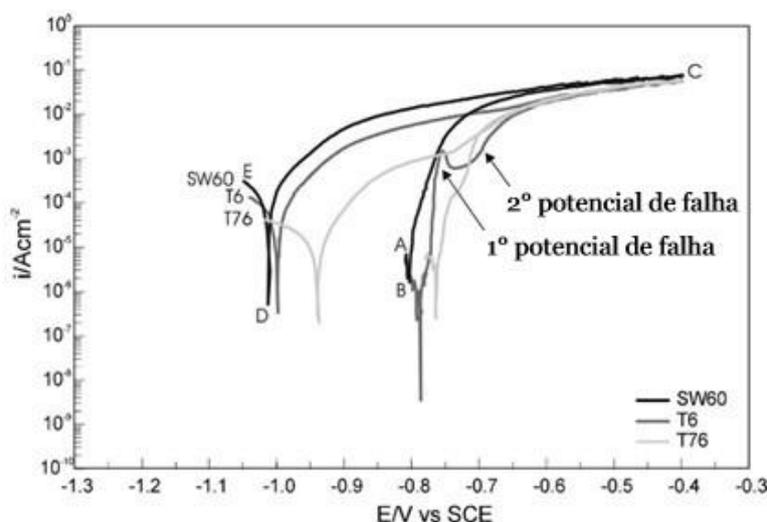


Figura 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica após medição de OCP por 10 min para os tratamentos SW60, T6 e T76 da AA7075 em NaCl 3,5% com pH 4 (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2004).

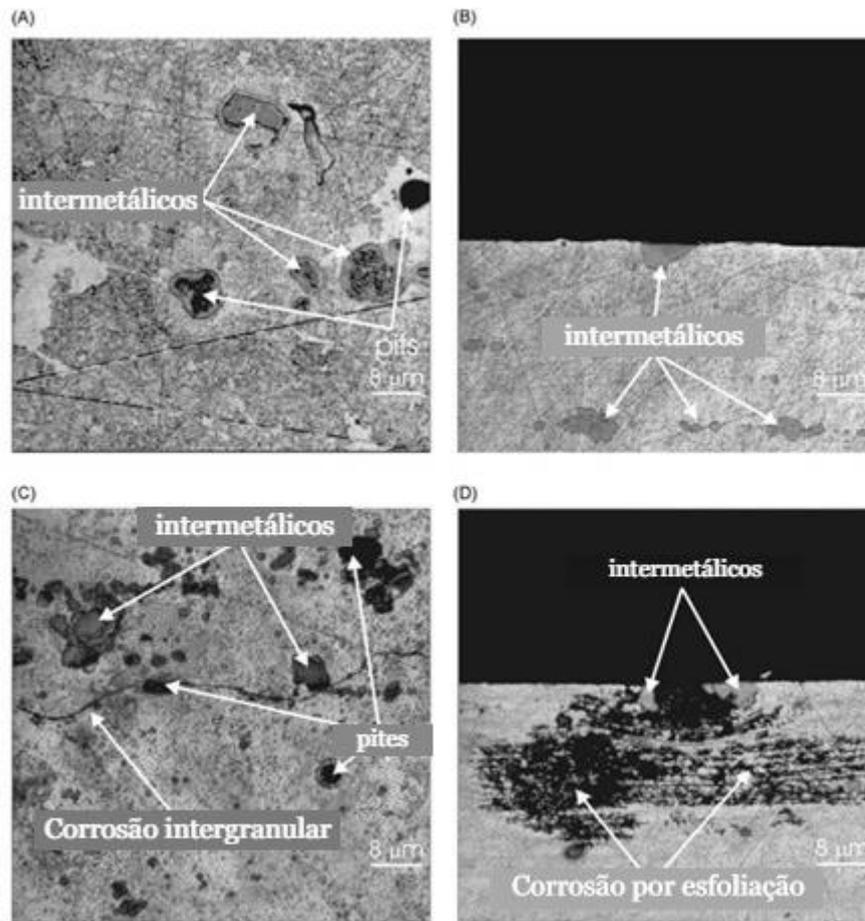


Figura 9 – Micrografias da superfície exposta (A e C) e da secção transversal (B e D) da AA7075-T6 após polarização potenciodinâmica interrompida no primeiro potencial de falha (A e B) e no segundo potencial de falha (C e D) em NaCl 3,5% com pH 4 (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2004).

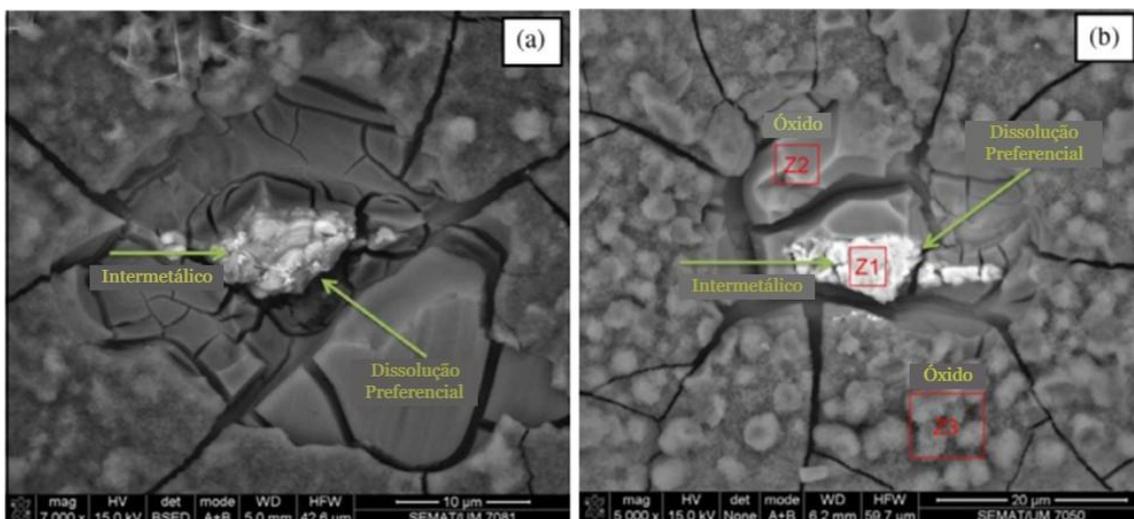


Figura 10 – Micrografias da superfície exposta (A e C) e da secção transversal (B e D) da AA7075-T6 após polarização potenciodinâmica interrompida no primeiro potencial de falha (A e B) e no segundo potencial de falha (C e D) em NaCl 3,5% com pH 4 (MORETO et al., 2014).

Conforme foi apresentado, a corrosão está presente nas ligas da série 7000, fazendo-se necessário um método eficaz de proteção ao alumínio e suas ligas, que consiste na anodização.

3.3. Anodização de Ligas de Alumínio

3.3.1. Breve panorama histórico do processo de anodização

Anodização consiste em um processo eletroquímico realizado com o intuito de melhorar o desempenho das ligas de alumínio em termos de dureza, resistência ao desgaste e, principalmente, resistência à corrosão. Devido a essas propriedades que é capaz de proporcionar a materiais de uso estrutural, a anodização tem sido um processo muito utilizado pela indústria aeronáutica há décadas (GARCÍA-RUBIO et al., 2010).

A ideia de espessar a camada natural de óxido foi mencionada pela primeira vez por Buff em 1857. Ele observou que o alumínio ficava coberto por um filme de óxido quando desempenhava o papel de ânodo em uma célula eletrolítica. A primeira patente resultante dessa ideia foi publicada em 1911 por Frenchman de Saint-Martin, com uma anodização em meio sulfúrico contendo sulfato de ferro. Já em 1923, Bengough e Stewart patentaram um processo de anodização crômica, visando a proteção de aviões em duralumínio. Nos anos 1930 a anodização oxálica foi desenvolvida no Japão e, mais tarde, sob o nome de Eloxal, na Europa. Em 1937 a anodização sulfúrica foi patenteada por Gower e O'Brien (RUNGE, 2018; VARGEL, 2004).

3.3.2. Morfologia do filme de óxido formado por anodização

O tipo de óxido a ser formado sobre a superfície do alumínio ou da liga – barreira e/ou porosa – depende de uma série de fatores, sendo o principal deles a natureza do eletrólito (DIGGLE et al., 1969; THOMPSON, 1997). Quando o filme de óxido for totalmente insolúvel no eletrólito utilizado, a camada formada será do tipo barreira e, quando o mesmo for levemente solúvel, a camada será do tipo porosa. Há, também, meios intermediários, em que a camada de barreira formada não é completamente não-porosa. Ácidos orgânicos, como o málico, o glicólico e o cítrico, assim como soluções neutras (pH entre 5 e 7) de ácido bórico e borato de amônio, são eletrólitos nos quais se formam camadas de barreira. Já ácidos fortes como o sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico são tipicamente utilizados para produzir camadas porosas (DIGGLE et al., 1969).

O filme anodizado poroso é caracterizado por uma estrutura dupla, composta por uma fina camada de barreira, mais interna, e uma porosa e espessa, mais externa. Esta camada possui uma estrutura em células colunares e de bordas hexagonais, em formato de colmeia. Cada célula possui um poro em seu centro que formam, juntos, um grande número de nano poros mutuamente paralelos. (KELLER; HUNTER; ROBINSON, 1953; LE COZ; ARURAUULT; DATAS, 2010; LEE; PARK, 2014; O’SULLIVAN; WOOD, 1970; SULKA; PARKOŁA, 2007; THOMPSON et al., 1999; WOOD, 1968). Já a camada de barreira consiste em um filme de óxido denso e fino (LEE; PARK, 2014; THOMPSON, 1997). A Figura 11 ilustra ambos os tipos de óxido formados por anodização. Segundo o modelo apresentado por O’Sullivan e Wood, a estrutura porosa tem escala nanométrica, conforme é apresentado na Figura 12.

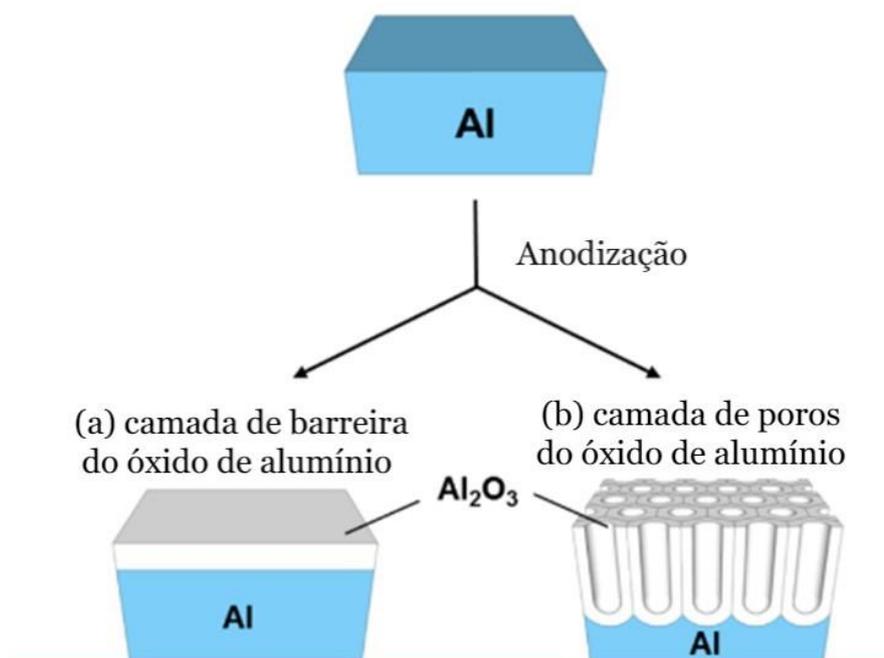


Figura 11 – Esquema mostrando os dois diferentes tipos de óxido anódico de alumínio (OAA): tipo barreira (a) e tipo poroso (b) (LEE; PARK, 2014).

A camada de barreira, localizada na base dos poros, tem o papel de evitar o contato direto com o meio agressivo, promovendo proteção contra a corrosão. A camada porosa, por outro lado, não desempenha o mesmo papel em termos de propriedades anticorrosivas do sistema, devido a sua estrutura aberta (GARCÍA-RUBIO et al., 2010). Camadas porosas atuam como uma excelente base para adesão de tintas, coloração decorativa e outros revestimentos. É possível encontrar materiais anodizados em aparelhos eletrônicos, bicicletas, veículos, materiais arquitetônicos, painéis, entre outros (LEE;

PARK, 2014). Já as camadas de barreira são normalmente produzidas sobre materiais de alta pureza para aplicações elétricas, como capacitores (VARGEL, 2004).

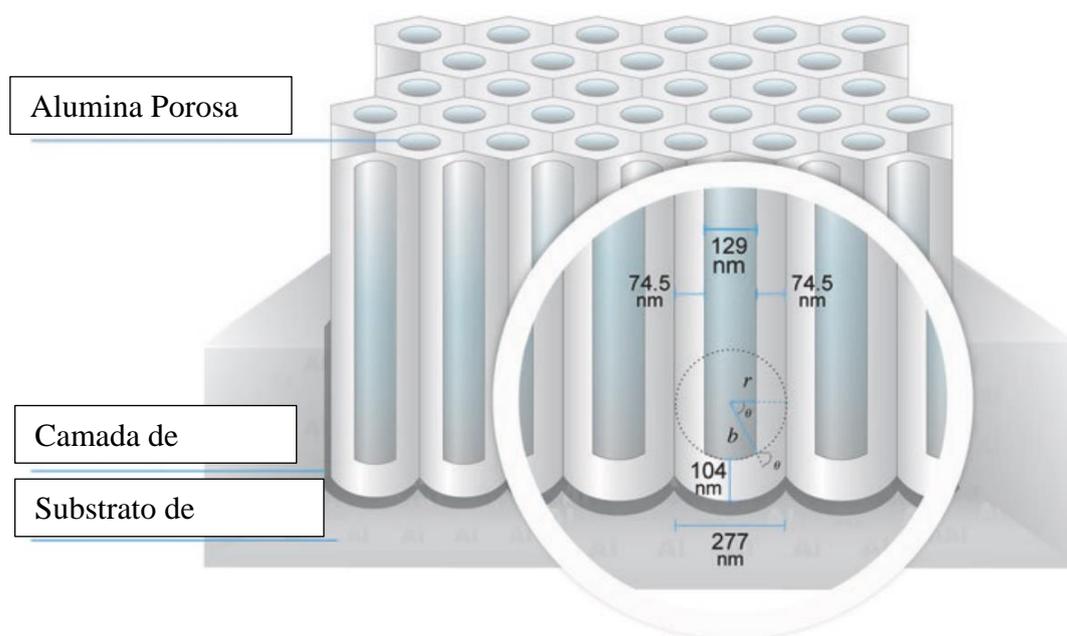


Figura 12 – Esquema representando a estrutura genérica do óxido anódico de alumínio de acordo com as escalas determinadas por O’Sullivan e Wood em 1968 (RUNGE, 2018).

3.3.3. Parâmetros importantes no processo de anodização

Em geral, a estrutura ordenada do óxido anódico de alumínio (OAA) é definida por alguns parâmetros estruturais, como distância entre poros, diâmetro do poro, espessura da camada de barreira, espessura da parede do poro e porosidade. Esses parâmetros estruturais são dependentes das condições de anodização, isto é: o tipo e a concentração do eletrólito, a densidade de corrente, o potencial e a temperatura do banho. Dentre eles, os principais parâmetros eletroquímicos a serem considerados são a densidade de corrente e o potencial (LEE; PARK, 2014; SULKA, 2008).

Os dois tipos de camada formados por anodização se diferenciam principalmente pela espessura e os parâmetros que controlam essa espessura. Além da temperatura, que influencia ambos os tipos de camada, o parâmetro que controla a espessura da camada de barreira é a tensão aplicada, a uma taxa de espessamento normalmente entre 1.0 e 1.5 nm/V, dependendo da composição do eletrólito (BOGDANOV et al., 1990; BREVNOV et al., 2004). Por outro lado, a espessura da camada porosa é proporcional à carga total

envolvida na oxidação eletroquímica (LEE; PARK, 2014), que é determinada pela densidade de corrente e pelo tempo (DIGGLE et al., 1969).

Os parâmetros porosidade e diâmetro do poro dependem principalmente do potencial e da temperatura (AERTS et al., 2007; THOMPSON et al., 1999). O'Sullivan e Wood verificaram que a concentração do eletrólito não influencia significativamente o diâmetro do poro, enquanto a temperatura se mostrou uma variável correlacionada (O'SULLIVAN; WOOD, 1970). Em contrapartida, um modelo teórico de crescimento do óxido de alumínio poroso, realizado por Parkutik e Shershulsky, mostrou uma redução no diâmetro do poro com o aumento da concentração do eletrólito ácido, devido ao aumento da velocidade de dissolução do óxido na base do poro (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, 1992). Segundo Aerts e equipe, quando o potencial é mantido constante e o eletrólito em maior temperatura, 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 com a teoria de Aerts, indicaram uma redução no diâmetro dos poros em menores temperaturas de anodização em ácido sulfúrico (SULKA; PARKOŁA, 2007). Em geral, o diâmetro do poro é maior próximo à superfície do filme de OAA 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; PARKOŁA, 2007).

3.3.4. Mecanismos de formação e crescimento do filme de óxido

Embora o processo de anodização de alumínio seja amplamente aplicado e proporcione excelentes resultados na síntese de camadas de óxido de alumínio altamente ordenadas, os fatores físicos que controlam o ordenamento dos poros durante o crescimento do óxido ainda não são claros, nem mesmo a maneira como as características superficiais do alumínio afetam o ordenamento dos poros (SULKA, 2008).

Um mecanismo de crescimento proposto que tem aceitação na literatura é o de que as reações responsáveis pelo espessamento da camada de barreira são a de saída de íons Al^{+3} e a de entrada de íons O^{-2} e OH^{-} . Em contrapartida, a migração interna de íons O^{-2} e OH^{-} é a única responsável pela formação da camada porosa, ou seja, os íons Al^{+3} responsáveis pelo transporte de corrente durante o crescimento da camada porosa são

expelidos para o eletrólito na interface óxido/eletrólito (GARCIA-VERGARA et al., 2007; LEE; PARK, 2014; THOMPSON, 1997). Assim, durante o crescimento da camada de barreira, a formação do óxido ocorre simultaneamente nas interfaces óxido/eletrólito e metal/óxido, enquanto na formação da camada porosa o processo se dá somente na interface metal/óxido (COSTENARO et al., 2017). A Figura 13 mostra um esquema reportado por Lee para a formação de cada tipo de camada de óxido (LEE; PARK, 2014).

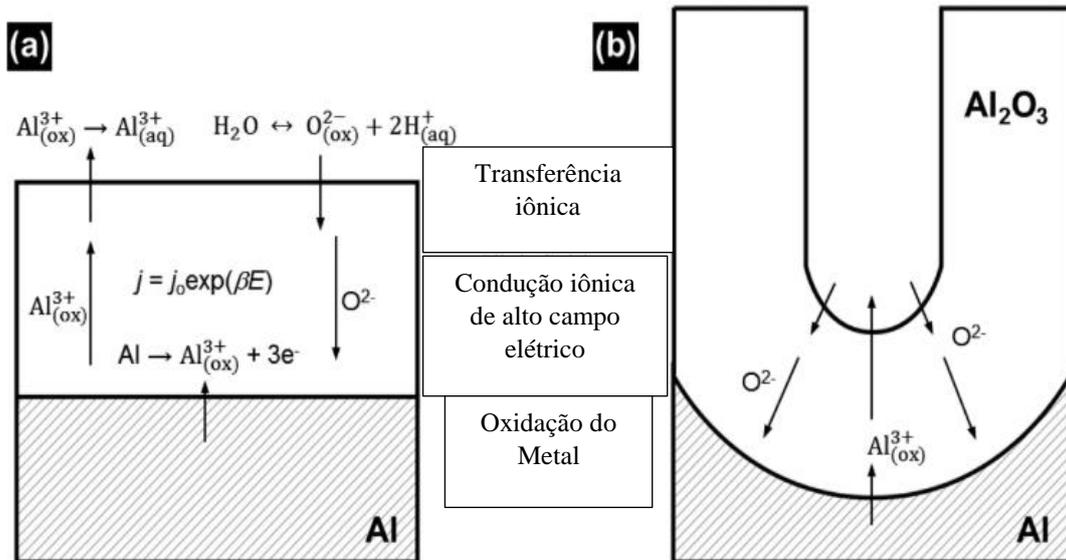


Figura 13 – Diagramas esquemáticos mostrando as reações interfaciais elementares para os óxidos tipo barreira (a) e do tipo poroso (b) (LEE; PARK, 2014).

Segundo a teoria mais aceita na literatura, em processos galvanostáticos, isto é, quando uma corrente constante é aplicada para o crescimento de alumina porosa, o processo se dá de acordo com 4 estágios (Figura 14). O potencial aumenta linearmente com o tempo, até atingir um máximo local, e então decai gradualmente até estabilizar no potencial de formação do filme. Durante o período inicial de anodização (estágio I), o aumento linear do potencial está associado ao crescimento linear de uma camada de óxido de alta resistência – camada de barreira – sobre o alumínio. O prosseguimento da anodização (estágio II) resulta na propagação de caminhos individuais através da camada de barreira, que serão os precursores dos poros. No estágio III, após alcançar o potencial máximo, ocorre a divisão entre a densa camada de barreira e a estrutura da camada porosa, que começa a ser construída. Finalmente, atinge-se o estado de equilíbrio do crescimento da alumina porosa (estágio IV), onde o potencial se mantém praticamente o mesmo até o final do tempo de anodização (LEE; PARK, 2014; WEI; SHIH, 2007).

Teng-Shih e equipe realizaram anodizações em ácido sulfúrico 15 % para as ligas AA7050 e AA7075, mantendo uma densidade de corrente constante de 2.15 A/dm². A Figura 15 mostra a curva obtida para a liga AA7075. A espessura encontrada foi de 10 μm, como mostra a Figura 16 (TENG-SHIH SHIH, 2015).

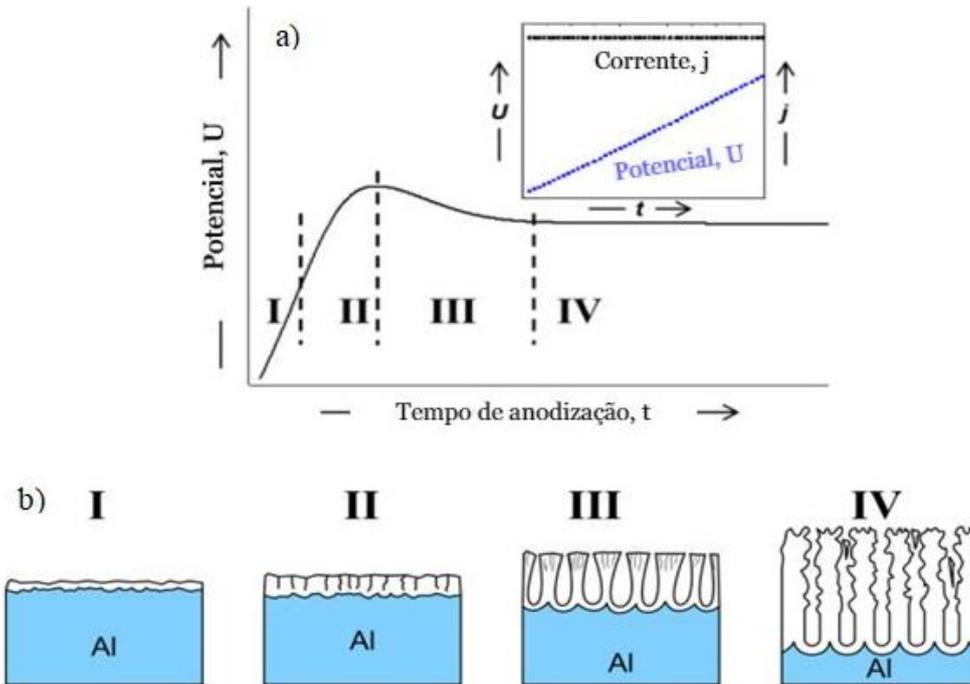


Figura 14 – Diagrama esquemático da cinética de crescimento do óxido anódico de alumínio (OAA) em condições galvanostáticas (a) e ilustrações da camada de óxido correspondente a cada estágio (b) (LEE; PARK, 2014).

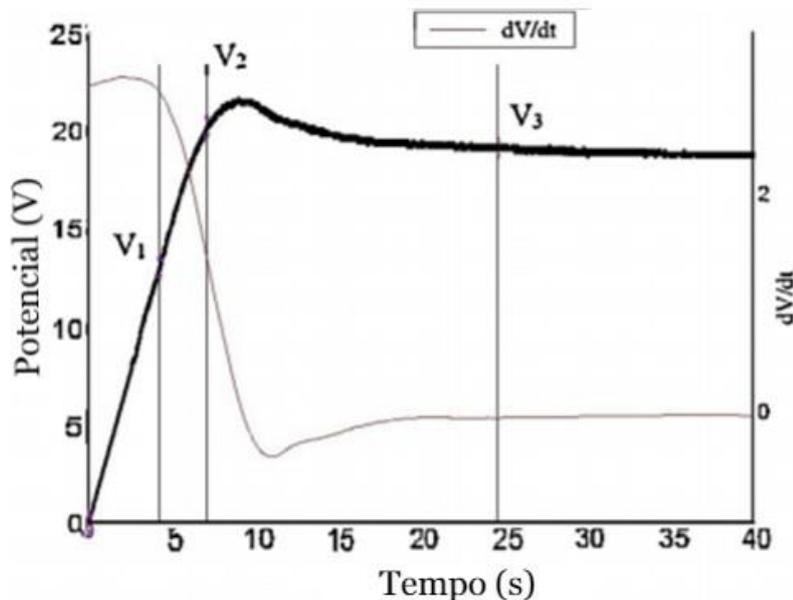


Figura 15 - Curva de anodização galvanostática da liga AA7075 em ácido sulfúrico 15% e densidade de corrente de 2.15 A/dm² (TENG-SHIH SHIH*, 2015).

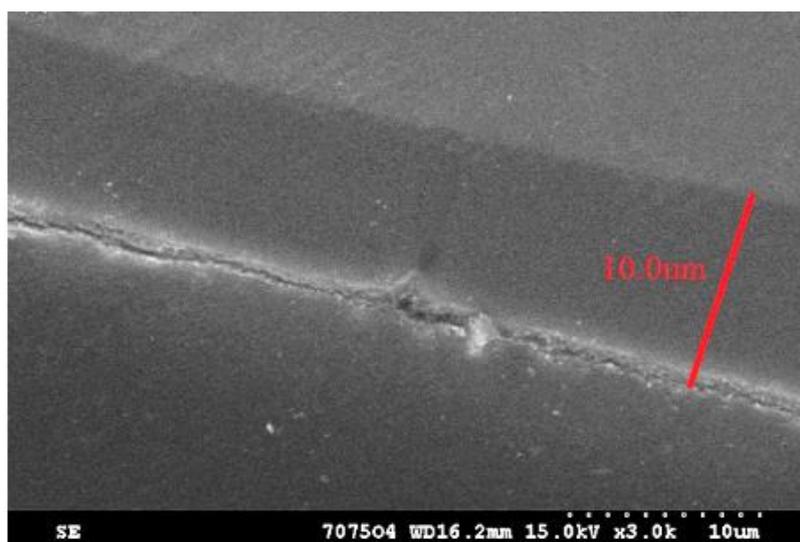


Figura 16 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra da liga AA7075 anodizada de acordo com a curva da Figura 14 (TENG-SHIH SHIH, 2015).

Para que haja o crescimento da camada porosa quando o potencial se estabiliza – para anodização galvanostática – deve se atingir 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. Além disso, espécies móveis presentes no eletrólito são adsorvidas na interface fundo do poro-eletrólito e incorporadas para dentro do poro (Figura 17), a níveis típicos de 12 a 14 % no caso do íon sulfato (THOMPSON, 1997).

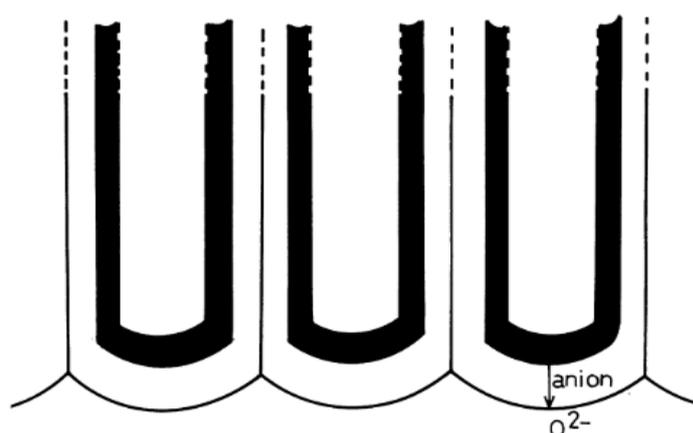


Figura 17 – Diagrama esquemático da camada porosa mostrando a região de incorporação de ânions (sombreada) (THOMPSON, 1997).

3.3.5. Anodização Crômica

Chamada de “anodização do tipo 1”, a anodização em ácido crômico foi desenvolvida para promover proteção à corrosão e atuar como base para pintura para componentes das indústrias aeroespacial e aeronáutica. O eletrólito contém normalmente de 3 a 5% de CrO_3 , é mantido a $40\text{ }^\circ\text{C}$ e a tensão é controlada e aplicada em etapas, com início em torno de 10 V e atingindo 40-50 V após um aumento gradual. A estrutura do óxido obtido em ácido crômico é fina e compacta, com cerca de 3 a 5 μm . Não se observa a estrutura típica de células colunares presente em óxidos formados em outros eletrólitos ácidos, e sim uma estrutura ondulada, onde o óxido se apresenta em forma de lamelas, com pequenas bolhas entre elas ao longo da interface óxido-substrato, identificada como uma camada de barreira (J. RUSSELL et al., 1977; RUNGE, 2018; STANDARD; STAN, 1999).

A estrutura irregular, distorcida e compacta do óxido formado em ácido crômico faz com que, mesmo quando muito finas – 1 a 3 μm – as camadas anodizadas nesse eletrólito apresentem alta resistência à corrosão. Sem a presença de uma porosidade organizada e unidirecional, o eletrólito agressivo tem dificuldade em penetrar na camada e atingir o substrato para iniciar o processo corrosivo. Outra razão para sua elevada resistência à corrosão é o potencial inibidor dos íons cromato, que têm a capacidade de regenerar regiões defeituosas da camada de óxido (KENDIG et al., 2001; ZHAO et al., 2001a). Processos de selagem podem aumentar ainda mais suas propriedades anticorrosivas (ELABAR et al., 2017; RUNGE, 2018). Contudo, devido à toxicidade dos íons Cr(VI) , a indústria aeronáutica tem buscado eliminá-lo de seus produtos e processos. Assim, diversos banhos de anodização alternativos ao ácido crômico e ambientalmente aceitáveis têm sido desenvolvidos nas últimas décadas, sendo o principal deles o tartárico-sulfúrico (TSA) (DING et al., 2018; RUNGE, 2002).

3.3.6. Anodização em Ácido Tartárico-Sulfúrico

Ácidos orgânicos como o oxálico, fosfórico, bórico, sulfo-salicílico e tartárico são acrescentados ao ácido sulfúrico para compor banhos de anodização livres da toxicidade dos íons cromato e apresentando um ganho na vida em fadiga do material em relação à anodização somente sulfúrica (DOMINGUES et al., 2003). Dentre os ácidos orgânicos utilizados, há um interesse especial acerca do tartárico, isto é, na anodização em ácido tartárico-sulfúrico (do inglês, TSA). Esse banho é capaz de produzir filmes de óxido com

porosidade regular (ONO; SAITO; ASOH, 2005; SULKA; STEPNIOWSKI, 2009) O banho de TSA foi escolhido o substituto ao ácido crômico, o que impulsionou as últimas pesquisas em anodização a utilizarem esse eletrólito (ARENAS; CONDE; DE DAMBORENEA, 2010; CAPELOSSI et al., 2014; CARANGELO et al., 2016; COSTENARO et al., 2017; CURIONI et al., 2009; GARCÍA-RUBIO et al., 2009a, 2009b, 2010; MUBAROK et al., 2015).

Há na literatura alguns trabalhos sobre anodização em ácido tartárico-sulfúrico, porém para outras ligas de alumínio e não para a AA7075. Segundo Boisier e equipe, a maior contribuição do ácido tartárico ao banho de anodização é a sua influência no processo de dissolução assistido pelo campo elétrico durante a nucleação dos poros (BOISIER et al., 2008). Essa influência se dá pela redução da taxa de dissolução do óxido anódico (CURIONI et al., 2009). Arenas e equipe (ARENAS; CONDE; DE DAMBORENEA, 2010) e Curioni e equipe (CURIONI et al., 2009) reportaram uma melhora na resistência à corrosão das camadas anodizadas após selagem hidrotérmica com a adição de ácido tartárico ao ácido sulfúrico no banho de anodização, o que se atribuiu à presença do ácido tartárico residual dentro dos poros após a anodização. A Figura 18 mostra a comparação das curvas de anodização do alumínio puro com e sem a adição de ácido tartárico, evidenciando uma maior taxa de crescimento do potencial do primeiro estágio da anodização na presença do ácido tartárico em relação ao ácido sulfúrico puro.

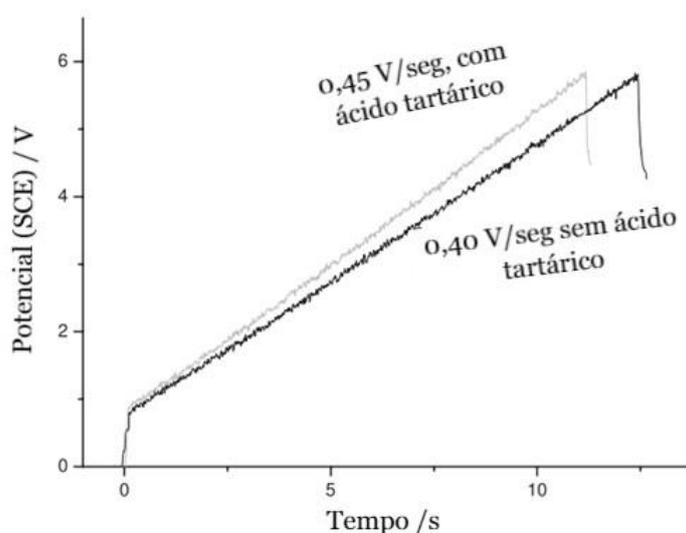


Figura 18 – Comportamento para anodização de alumínio puro em ácido sulfúrico 0.46M a 2.5 mA/cm² na presença e ausência de 150 g/L de ácido tartárico (CURIONI et al., 2009).

A adição de ácido tartárico ao banho de anodização não causa modificações significativas nas propriedades elétricas ou na morfologia da camada porosa formada (CURIONI et al., 2009), uma vez que se trata de um ácido fraco, que não é agressivo ao filme de óxido (BOISIER et al., 2008; CURIONI et al., 2009). Além disso, é preciso alta temperatura e aplicação de um potencial maior que 150 V para que haja uma ação de dissolução do fundo do poro análoga à do ácido sulfúrico. Logo, em potenciais dentro da faixa usual, considera-se inexistente a incorporação de íons tartáricos dentro da camada de anodização (BOISIER et al., 2008). Boisier e equipe (BOISIER et al., 2009) e Garcia-Rubio e equipe (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a) estudaram anodização em ácido tartárico-sulfúrico e diferentes pós-tratamentos para a liga AA2024. A Figura 19 mostra a morfologia resultante dos processos realizados por ambos grupos de pesquisa.

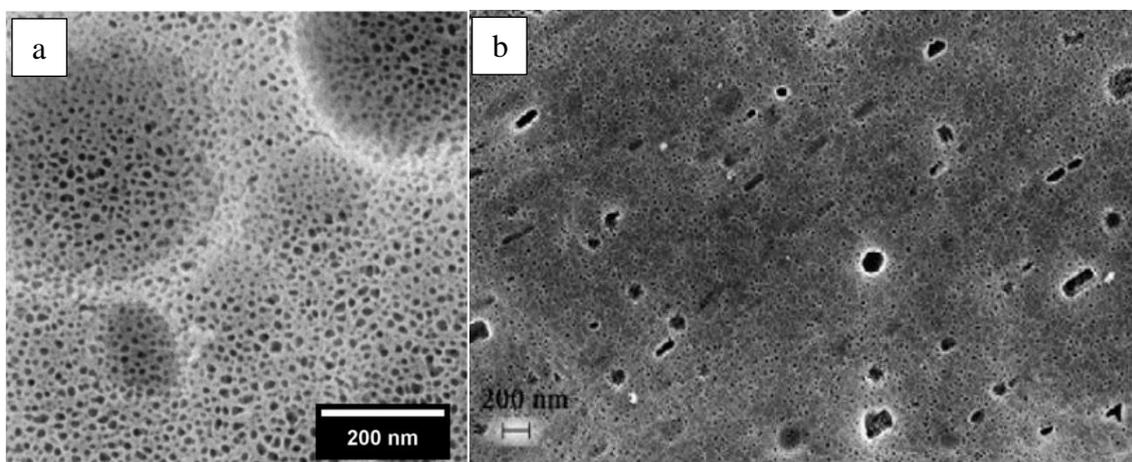


Figura 19 – Morfologia da liga AA2024 após anodização potencioestática em TSA por 20 min segundo Boisier, em maior aumento (a) e segundo Garcia-Rubio, em menor aumento (b), ambos sob potencial constante de 14 V, em um banho de $C_4H_6O_6$ (80 g/L) e H_2SO_4 (40 g/L), a 37 °C (BOISIER et al., 2009), (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a).

3.3.7. Efeitos da presença de intermetálicos na formação da camada anódica

A composição e a microestrutura das ligas de alumínio afetam diretamente a morfologia resultante do processo de anodização. Ocorrem deformações em relação à estrutura ordenada característica do óxido de alumínio puro, influenciando negativamente a resistência à corrosão do material. Diferentemente do comportamento das partículas de segunda fase durante decapagem ou corrosão em geral, que é baseada na diferença de potencial entre as partículas e a matriz de alumínio (BUCHHEIT, 1995), o comportamento de cada precipitado ou intermetálico diante do processo de anodização

depende da sua reatividade no eletrólito escolhido, podendo ser oxidado mais rapidamente, mais lentamente ou a uma taxa próxima à da matriz de alumínio (GUMINSKI; SHEASBY; LAMB, 1968; J. COTE, 1969; MA et al., 2011a; SAENZ DE MIERA et al., 2010a, 2010b; SHIMIZU; THOMPSON; WOOD, 1982). As descontinuidades em composição e morfologia decorrentes da anodização em presença de intermetálicos podem levar a impactos na resistência à fadiga e à corrosão da liga de alumínio (MA et al., 2011b).

Geralmente, constituintes contendo ferro e cobre são considerados catódicos em relação à matriz de alumínio quando o material é submetido a condições naturais de imersão, como em banhos de decapagem (BUCHHEIT, 1995). Contudo, quando o material é oxidado eletroquimicamente, por anodização, a liga é submetida a uma corrente anódica e essa distinção entre regiões catódicas e anódicas se torna inadequada. Portanto, quando se refere ao comportamento de partículas intermetálicas ou precipitados endurecedores durante anodização, convém classificá-los como mais ou menos reativo, ou, ainda, inerte em relação à matriz no eletrólito determinado (GUMINSKI; SHEASBY; LAMB, 1968). Por exemplo, partículas com composição mais próxima à fase S (Al-Cu-Mg) se mostraram mais reativas que a matriz de alumínio, sendo completamente oxidadas durante anodização, enquanto partículas de Al-Cu-Fe não foram oxidadas, conforme mostra a Figura 20 (SAENZ DE MIERA et al., 2010b).

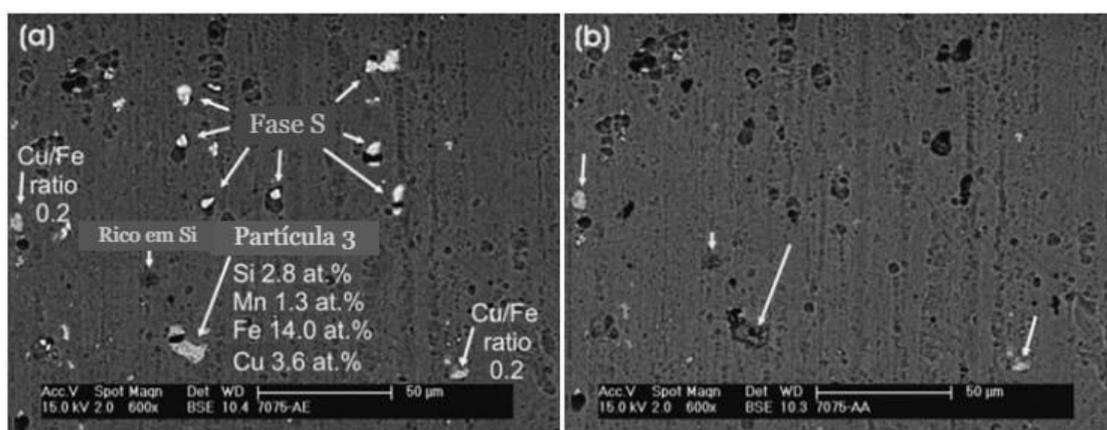


Figura 20 – Micrografias de MEV da liga AA7075-T6 após decapagem (a) e após anodização em ácido sulfúrico 0.4 M (b)(SAENZ DE MIERA et al., 2010b).

Ma e equipe avaliaram o comportamento dos intermetálicos da liga AA2099 durante a anodização e reportaram uma dependência da quantidade de cobre nas partículas. Segundo os autores, partículas de Al-Fe-Mn-Cu com baixo teor de cobre foram

anodizadas a uma taxa aproximadamente metade da taxa de anodização da matriz de alumínio, formando um óxido altamente poroso e com poros irregulares (MA et al., 2011a, 2011b). As partículas residuais ficam, muitas vezes, ocluídas dentro do filme de óxido formado, como já havia reportado Shimizu para partículas contendo Si (SHIMIZU; THOMPSON; WOOD, 1982) e Fratila (FRATILA-APACHITEI et al., 2004) para partículas de Al-Fe e Al-Fe-Si. Já sobre partículas com médio teor de cobre, o filme de óxido foi formado nos primeiros estágios da anodização e, então, foi dissolvido pelo eletrólito devido à sua baixa adesão ao substrato e alta solubilidade no meio ácido. Partículas com altos teores de cobre foram rapidamente dissolvidas durante a anodização, resultando em cavidades no filme de óxido (MA et al., 2011b).

Molchan e equipe encontraram, por microscopia eletrônica de varredura, que pequenas quantidades de cobre no alumínio afetam a morfologia de filmes de alumina porosos formados em ácido fosfórico, resultando na formação de cavidades preenchidas com gás, que distorcem a morfologia regular das células usualmente obtidas pela anodização do alumínio puro (Figura 21) (MOLCHAN et al., 2010). Curioni e equipe avaliaram o comportamento da liga AA2024 após anodização sulfúrica, no qual foi possível observar a formação da camada de óxido apenas sobre a matriz de alumínio e não sobre a partícula de segunda fase de Al-Cu (Figura 22) (CURIONI et al., 2008).

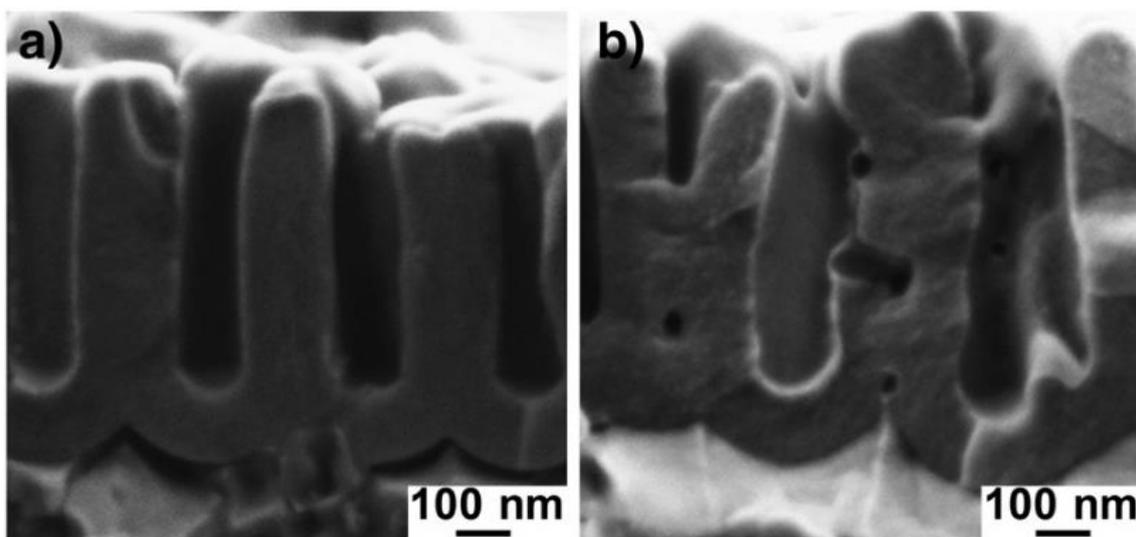


Figura 21 – Micrografias de óxidos porosos formados em ácido fosfórico 0.3 M a 120V em substrato de alumínio puro (a) e liga Al-0.05%Cu (b) (MOLCHAN et al., 2010).

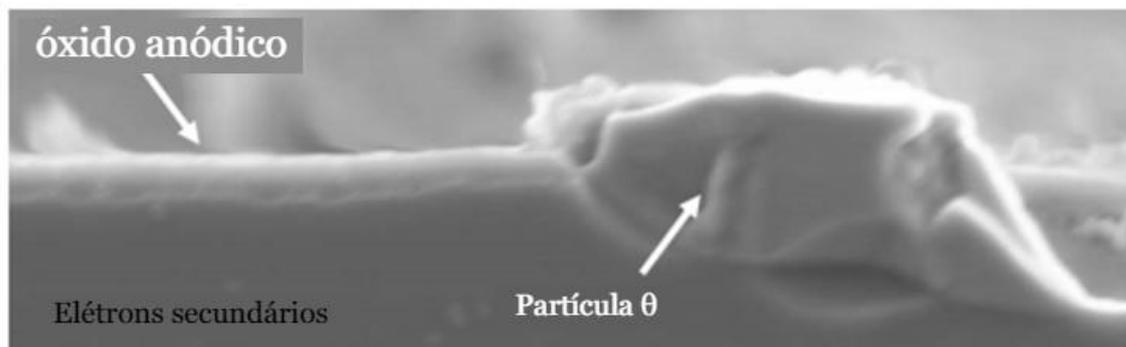


Figura 22 – Micrografia da seção transversal da liga AA2024 após anodização a 2 V (SCE) em ácido sulfúrico 0.46 M (CURIONI et al., 2008).

Para caracterizar camadas de anodização em relação ao seu desempenho frente à corrosão, diferentes métodos têm sido utilizados, sendo os mais comuns microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além desses, o método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido utilizado para essa caracterização e para a melhor compreensão dos mecanismos de proteção desempenhados pelas camadas de óxido.

3.4. Impedância Eletroquímica como Método de Caracterização de Camadas de Anodização

O método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido utilizado em diversos trabalhos científicos com o objetivo de compreender detalhadamente o funcionamento, bem como avaliar as propriedades de camadas porosas e de barreira obtidas por anodização (DOMINGUES et al., 2003; GONZÁLEZ et al., 1999; ZHAO et al., 2006). Uma série de vantagens em relação a outras técnicas de caracterização – tais como espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS), elipsometria e microscopia eletrônica de transmissão (MET) – podem ser destacadas, como sua maior viabilidade na preparação de amostras e interpretação de resultados, capacidade de detecção *in situ*, menor tempo de análise e maior sensibilidade (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a; VAN DER LINDEN; TERRYN; VEREECKEN, 1990). Já em relação às outras técnicas eletroquímicas, pode-se apontar a vantagem de que a EIE utiliza sinais de amplitude muito baixos, tornando-se não destrutivo à amostra e, sim, um método apropriado para avaliar a resistência de materiais à corrosão com o tempo de imersão em meios agressivos (GUADAGNIN, 2017). Exemplos de aplicações de EIE incluem avaliação de inibidores de corrosão, revestimentos de conversão, revestimentos poliméricos, filmes anódicos em alumínio e proteção catódica de aços inoxidáveis em água do mar. Para todos os casos é

importante o desenvolvimento de modelos apropriados para os resultados de impedância, visando adaptá-los aos dados experimentais obtidos e extrair os parâmetros que caracterizam o processo de corrosão (MANSFELD, 1990).

Em ensaios de impedância eletroquímica, aplica-se uma baixa amplitude sinusoidal, entre 5 e 50 mV, por uma larga faixa de frequências, a uma amostra estacionária dentro de uma célula eletroquímica previamente montada. 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. Os resultados de impedância são plotados em diagramas de Nyquist – plano complexo – ou de Bode – em relação a cada frequência para a qual os valores foram obtidos (GUADAGNIN, 2017).

Diversos circuitos equivalentes foram propostos visando modelar o comportamento eletroquímico avaliado por EIE do óxido de alumínio poroso sob diferentes condições. Em 1962, Hoar e Wood avaliaram a influência do tempo de selagem, da espessura da camada porosa, do tipo de solução de selagem e da temperatura nas propriedades do filme de óxido, com base na variação dos valores de resistência e capacitância em diferentes frequências. Sugeriram o modelo da Figura 23 – a 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; WOOD, 1962). A Figura 23 – b corresponde ao circuito para filmes parcialmente selados, no qual deve ser feita uma distinção entre a resistência de um bloqueio parcial, mais próximo à entrada dos poros (R_{1-1}) e sua capacitância associada (C_{1-1}), em série com a resistência e a capacitância relacionadas ao restante da profundidade dos poros (R_{1-2} e C_{1-2} , respectivamente) (GONZÁLEZ et al., 1999).

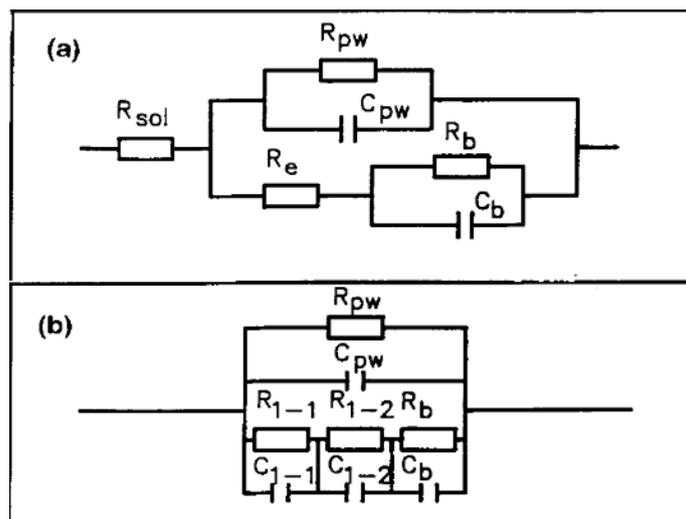


Figura 23 – Circuitos equivalentes utilizados para modelar o comportamento de filmes anodizados sem selagem (a) e parcialmente selados (b) (GONZÁLEZ et al., 1999).

Hitzig e equipe realizaram medidas de impedância para avaliar características de camadas anodizadas em ácido sulfúrico e seladas em água deionizada fervente por diferentes períodos de tempo. A Figura 24 traz os resultados de EIE encontrados pelos autores, evidenciando um deslocamento das curvas em ambos os diagramas de Bode para maiores valores de resistência à corrosão em função do aumento do tempo de selagem. Essa diferença diminui muito para tempos entre 2 e 3 min/ μm , sugerindo que 2 min/ μm seja o tempo ótimo para a selagem hidrotérmica (HITZIG et al., 1984).

Espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica capaz de detectar qualquer transformação que ocorra através da espessura do filme anodizado, tais como modificações em suas propriedades elétricas, variações na integridade da camada porosa e de barreira, bem como os efeitos de diversos fatores que possam influenciar a selagem e o envelhecimento do filme. Portanto, EIE é uma ferramenta eficaz para avaliar a influência dos parâmetros de selagem sobre a resistência à corrosão para amostras de alumínio protegidas por camadas de óxido anodizadas (GONZÁLEZ et al., 1999; HITZIG et al., 1984).

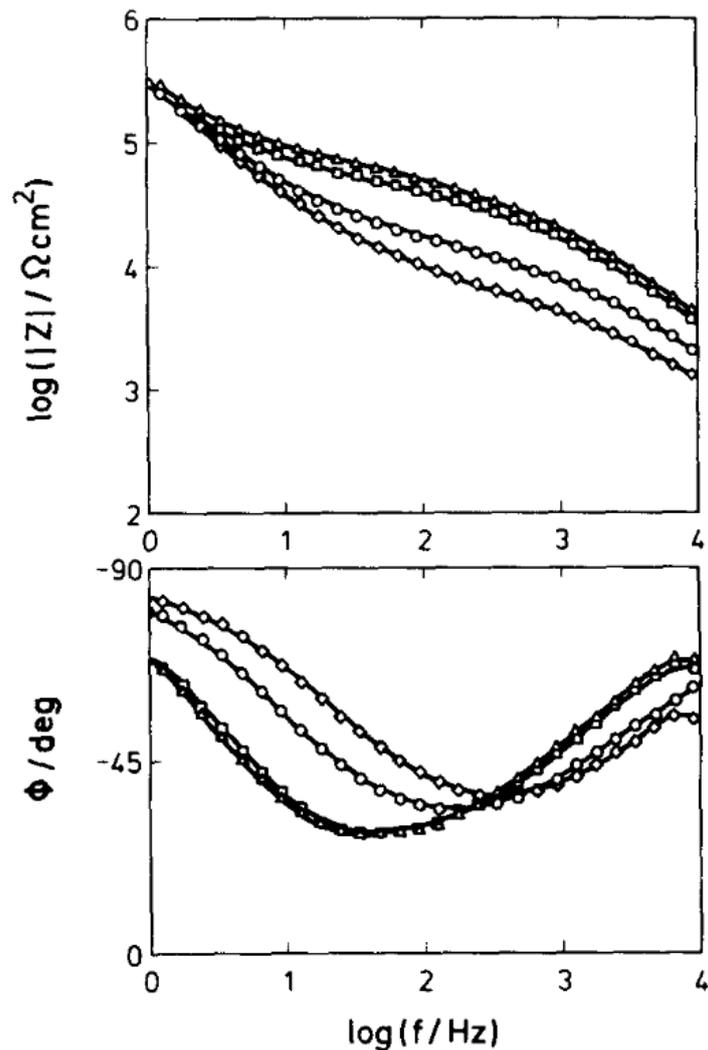


Figura 24 – Diagramas de bode para camadas de óxido de alumínio poroso preparadas sob densidade de corrente constante de 16 mA/cm² e tempo de selagem de 0.5 min/μm (◇), 1 min/μm (○), 2 min/μm (□) e 3 min/μm (Δ)(HITZIG et al., 1984).

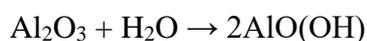
3.5.Selagens e Pós-Tratamentos à Anodização

Camadas porosas de óxido produzidas por anodização passam frequentemente por processos de selagem, onde ocorre um bloqueio parcial ou total dos poros com o intuito principal de aumentar a resistência à corrosão do material em meios agressivos (MANSFELD et al., 1998). Diferentes soluções de selagem para camadas anodizadas de ligas de alumínio foram desenvolvidas por muitos autores. Algumas dessas selagens têm sido comumente utilizadas industrialmente, tais como a selagem térmica, a selagem com

dicromatos e a selagem em acetato de níquel a frio (HAO; CHENG, 2000; MANSFELD et al., 1998; ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003).

3.5.1. Selagem Hidrotérmica

Entende-se por selagem hidrotérmica o processo de bloqueio dos poros da camada formada por anodização, em água ou vapor, devido à formação de pseudoboemita micro cristalina e de menor densidade ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$) a partir de alumina (Al_2O_3) amorfa. Segundo Hoar e equipe, essa reação ocorre em pH próximo a 7 e acima de 80 °C (HOAR; WOOD, 1962), porém, para Hao e equipe (HAO; CHENG, 2000) e Vieira Coelho (VIEIRA COELHO et al., 2008) ela ocorre entre 95 e 100 °C, em pH preferencialmente entre 5 e 6.5. A principal reação química envolvida é a seguinte:



O tempo de selagem é uma função da espessura do filme de óxido, sendo normalmente recomendado 3 min/ μm (HITZIG et al., 1984). As principais etapas de um processo de selagem hidrotérmica ideal, ou seja, de um completo bloqueio dos poros, são: saturação da solução, precipitação de alumina hidratada e bloqueio de toda profundidade dos poros. A Figura 25 ilustra as etapas mais detalhadamente. (Bloqueio da entrada dos poros ados por a) e b) correspondem ao preenchimento dos poros com a s que bloqueia a entrada dos poros, e à formação de camadas intermediárias em formato acicular; c) e d) correspondem à dissolução das paredes dos poros e alargamento dos mesmos. Nos estágios e) e f) ocorre a saturação do gel de hidróxido, que precipita como baierita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), estável à temperatura ambiente, levando ao fechamento dos poros ao longo de toda profundidade. Durante essa etapa ocorre a contração de volume, gerando vazios que serão preenchidos pela difusão da água presente no ambiente através das camadas aciculares sobre a entrada dos poros. Por fim, nas etapas identificadas por g) e h) ocorre aglomeração a partir de cristais menores, consumo da água intercrystalina e aumento da resistência do poro (LÓPEZ et al., 2006). A Figura 26 mostra a morfologia da liga AA2524 anodizada em TSA após selagem térmica, evidenciando a estrutura lamelar formada (GUADAGNIN, 2017).

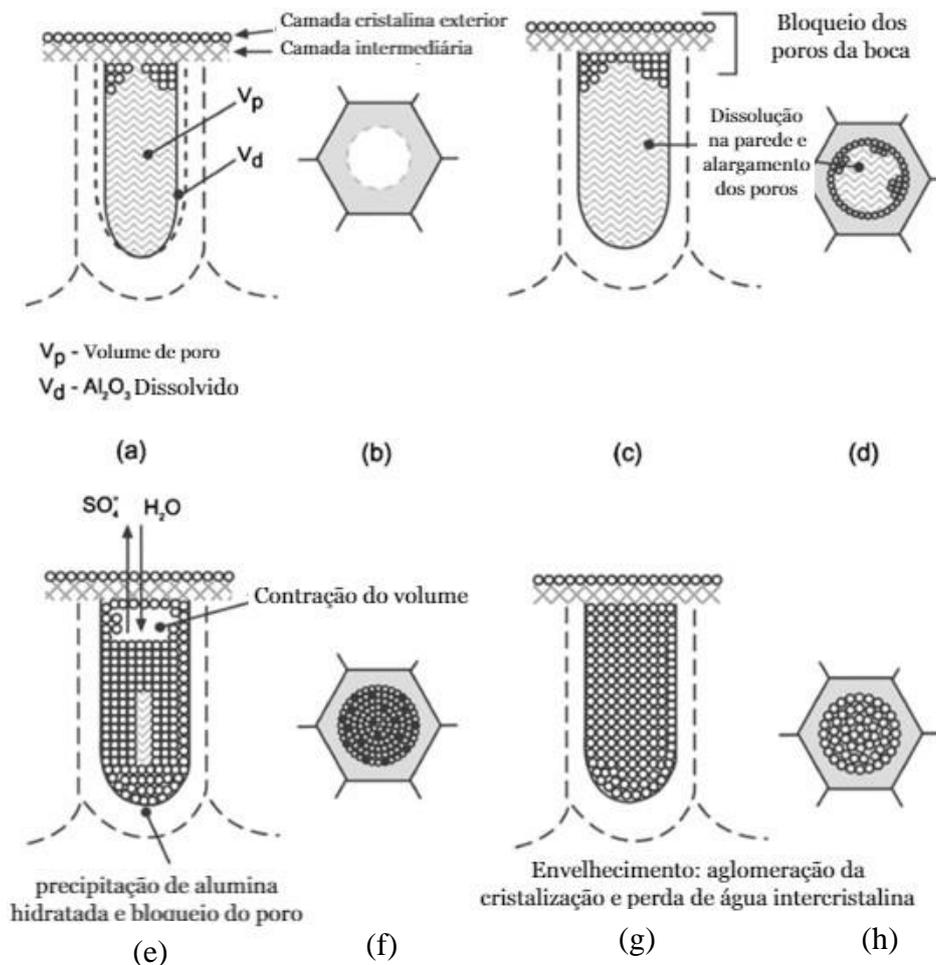


Figura 25 – Esquema mostrando os estágios da selagem hidrotérmica (LÓPEZ et al., 2006).

Embora o esquema da Figura 25 seja o ideal, o tempo utilizado para o processo de selagem hidrotérmica é muito curto para que o gel de hidróxido preencha o interior de todos os poros, fechando-os e impedindo totalmente a entrada de eletrólito. Uma selagem completa normalmente ocorre quando o material anodizado é exposto, em serviço, a atmosferas levemente agressivas durante muitos anos (GONZÁLEZ et al., 1999; LOPEZ et al., 1997; LÓPEZ et al., 2006). Assim, quando uma amostra recentemente anodizada e selada hidrotérmicamente é exposta a um ambiente agressivo, alguns estágios de precipitação podem ser suprimidos, diminuindo a melhora na resistência à corrosão do sistema. Mesmo assim, o bloqueio da entrada dos poros e a precipitação de boemita promovem um aumento substancial na resistência à corrosão e melhoram as propriedades dielétricas da camada anodizada (HAO; CHENG, 2000; ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003).

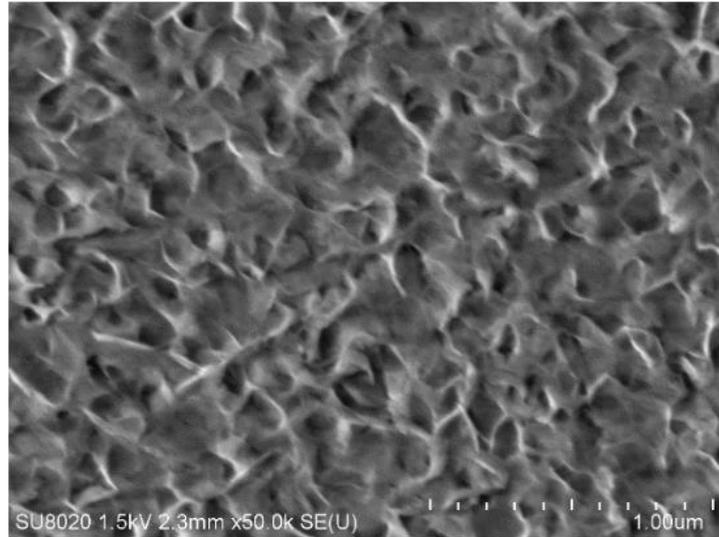


Figura 26 – Imagem de MEV da superfície da liga AA2524 anodizada em TSA a 10 V e hidrotêrmicamente selada (GUADAGNIN, 2017).

A selagem hidrotérmica é um processo ambientalmente benigno e que propicia aumento à resistência à corrosão de camadas de alumínio anodizadas. Como contrapartida, porém, acaba reduzindo a resistência à abrasão e dureza desses materiais, o que se torna um problema para uso estrutural, por exemplo, pela indústria aeronáutica. Também pode levar a uma aparência pouco satisfatória após processos de tingimento com corantes orgânicos. Além disso, possui a grande desvantagem de demandar um maior gasto energético pelo uso de altas temperaturas em relação a processos realizados à temperatura ambiente. Por esses motivos, processos alternativos têm sido investigados para a selagem e proteção de camadas anodizadas porosas com maior aplicabilidade (HAO; CHENG, 2000).

3.5.2. Outros Processos de Selagem e Pós-Tratamentos

Segundo o trabalho de revisão da literatura realizado por Hao e equipe em 2000, a selagem de camadas anodizadas com acetato de níquel oferecia o melhor resultado em termos de resistência à corrosão, apresentando, entretanto, desvantagens em resistência à abrasão e dureza do material. A selagem com silicatos e a selagem com cromatos eram alternativas com menores perdas em propriedades mecânicas, porém com efeitos adversos em relação aos eletrólitos de anodização e a problemas ambientais, respectivamente. O processo de selagem realizado a temperatura próxima à ambiente com fluoreto de níquel, embora seja capaz de reduzir gastos energéticos, promove uma

selagem ainda de menor qualidade se comparada aos processos realizados em maiores temperaturas, como o acetato de níquel (HAO; CHENG, 2000).

Mansfeld e equipe realizaram um estudo da resistência à corrosão das ligas AA2024, AA6061 e AA7075 anodizadas em ácido bórico-sulfúrico submetidas a soluções de selagem alternativas a soluções com dicromatos, entre elas as soluções de sulfato de ítrio e de nitrato de cério (ambas à temperatura de ebulição, por 15 a 30 min). A Figura 27 apresenta as curvas de impedância eletroquímica obtidas para a liga AA7075. Foi observado um comportamento típico de selagem – presença de duas constantes de tempo – para ambos processos de selagem, demonstrando que ambos são viáveis para a proteção à corrosão da AA7075 anodizada (MANSFELD et al., 1998).

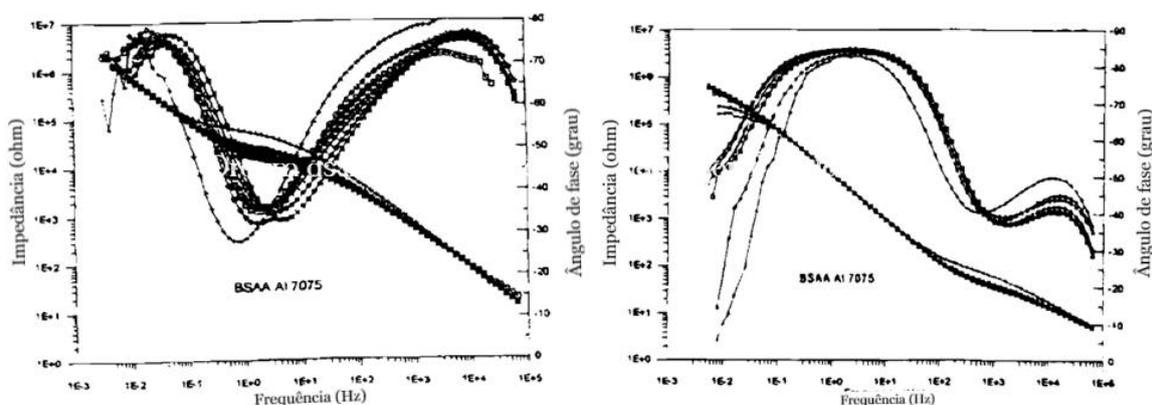


Figura 27 – Curvas de impedância para a liga AA7075 anodizada em ácido bórico-sulfúrico e seladas em sulfato de ítrio por 30 min (a) e nitrato de cério por 30 min (b)(MANSFELD et al., 1998).

Zuo e equipe estudaram a resistência à corrosão de diferentes métodos de selagem através de polarização potenciostática, variando o pH do meio. Como é possível observar na Figura 28, em meio neutro, as selagens com fluoreto de níquel (NiF_2) e com ácido esteárico (Org) se mostraram mais resistentes à corrosão que as selagens com dicromatos (Cr), com água fervente (H_2O) e nenhuma selagem (No). À exceção da selagem em NiF_2 , realizada a 25°C e seguida de banho em água deionizada a 60°C por 30 min, as demais selagens foram realizadas em soluções entre 90 e 95°C por 30 min (ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003).

Hu e equipe estudaram a morfologia e a resistência à corrosão de diferentes métodos de selagem sobre Al puro anodizado em ácido sulfúrico, sendo um dos métodos realizado à temperatura ambiente. Os resultados obtidos pelo método de espalhamento de raios-X de ângulo ultra pequeno demonstraram que os processos de selagem a frio com acetato

de níquel e o de selagem hidrotérmica reduzem o diâmetro dos poros, mas não alteram a estrutura hexagonal das colunas da camada porosa. Por outro lado, observaram que a selagem em acetato de níquel a quente (90 °C) preenche os poros, deposita-se na superfície e deixa a estrutura hexagonal parcialmente remanescente. A melhor performance anticorrosiva foi encontrada para a selagem em acetato de níquel a quente – coerente com o preenchimento dos poros proporcionado por esse tratamento – enquanto a pior performance foi verificada para a mesma solução, porém utilizada a temperatura ambiente. Os resultados eletroquímicos (Figura 29) sugerem que, para uma proteção à corrosão superior à selagem hidrotérmica, é necessário que a solução de acetato de níquel seja utilizada em altas temperaturas (HU et al., 2015).

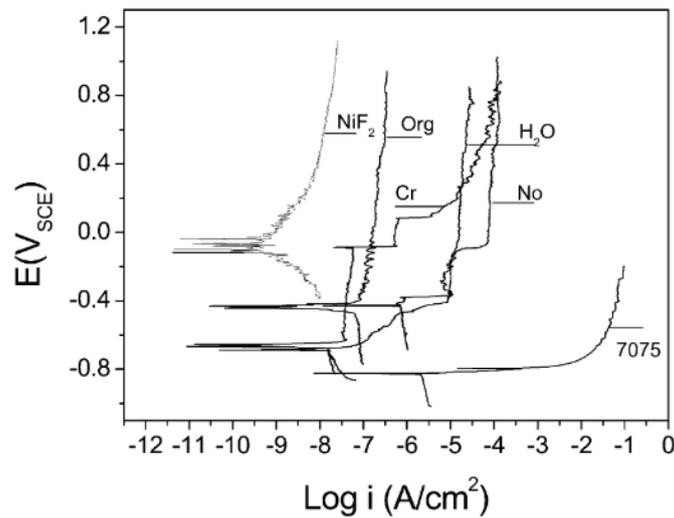


Figura 28 – Curvas de polarização da liga AA7075 anodizada e selada por diferentes métodos em solução neutra de NaCl 1 M (ZUO; ZHAO; ZHAO, 2003).

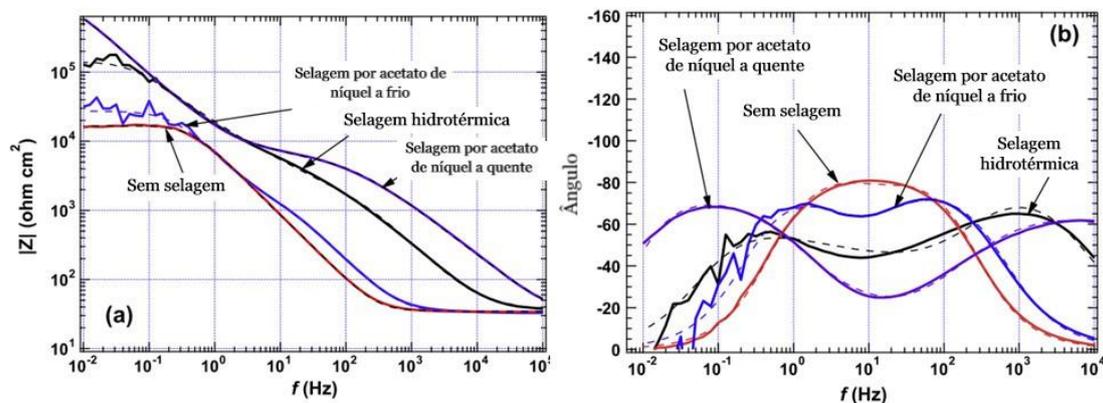


Figura 29 – Diagramas de Bode para filmes de óxido sem selagem e com diferentes tipos de selagem após exposição a NaCl 1 % (HU et al., 2015).

Garcia-Rubio e equipe estudaram o pós-tratamento de camadas anódicas da liga AA2024 com Henkel Alodine® 1200, um revestimento de conversão à base de Cr(VI), tipicamente utilizado pela indústria aeronáutica diretamente sobre ligas de Al estruturais. O banho comercial contém íons F^- que, segundo os autores, atacariam levemente a estrutura porosa do óxido, permitindo a entrada dos íons Cr(VI) para dentro dos poros. Ainda que tenha sido confirmada a presença de pequenas quantidades de Cr(VI) dentro dos poros da camada anodizada, através de análise química em profundidade por GDOES, os resultados obtidos não foram satisfatórios do ponto de vista de resistência à corrosão. Tanto a selagem térmica quanto a selagem com dicromatos – ambas realizadas a temperaturas acima de 90 °C – promoveram aumento considerável na resistência à corrosão, medida através de EIE, enquanto o tratamento à temperatura ambiente realizado com Alodine® não mostrou um comportamento característico de selagem. A Figura 30 traz a comparação das curvas de EIE para as 3 situações avaliadas nesse trabalho, juntamente às morfologias obtidas (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a).

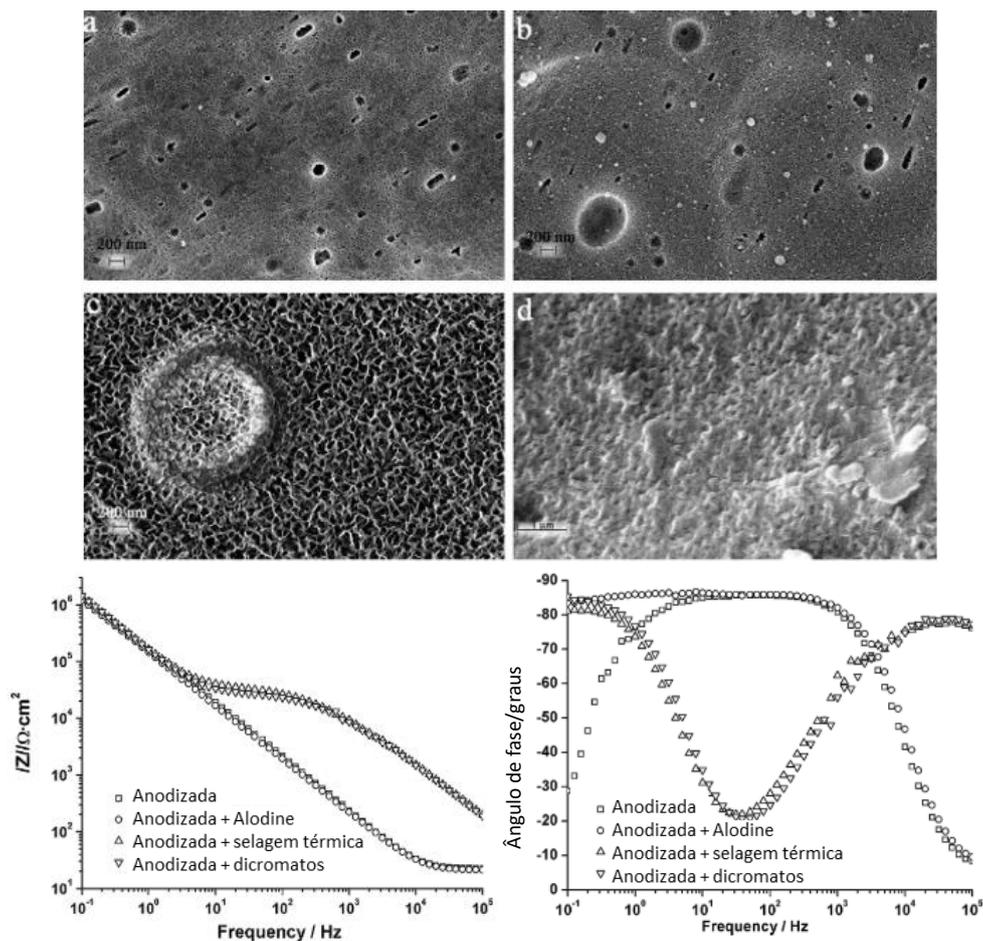


Figura 30 – Micrografia da liga AA2024 anodizada em TSA sem selagem (a), após tratamento com Alodine® (b), selagem térmica (c) e selagem com $K_2Cr_2O_7$ (d); diagramas de Bode comparando as 4 condições (e) (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a).

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; GUADAGNIN, 2017; STĘPNIOWSKI et al., 2016; WHELAN; CASSIDY; DUFFY, 2013). No trabalho de Whelan e equipe, a anodização foi realizada em ácido sulfúrico, fosfórico e oxálico para a liga AA3003-H14 (WHELAN; CASSIDY; DUFFY, 2013). Já Capelossi e equipe estudaram a anodização da liga AA2024, com e sem clad, em ácido tartárico-sulfúrico (CAPELOSSI et al., 2014). Costenaro e equipe também utilizaram o ácido tartárico-sulfúrico, porém para a liga AA2524 (COSTENARO et al., 2017; GUADAGNIN, 2017). Nos últimos três estudos, o processo de formação do filme se deu pelo método *dip-coating*, ou seja, imersão na solução precursora por 2 min e posterior cura em estufa a 150 °C por 1 h. Os resultados demonstraram que a deposição do revestimento sol-gel permite um recobrimento uniforme da superfície, obstruindo as entradas dos poros e os preenchendo pelo menos parcialmente. O comportamento frente à corrosão em NaCl, avaliado por impedância eletroquímica e circuitos equivalentes, revelaram uma maior proteção do sistema com o revestimento sol-gel em relação à selagem hidrotérmica, por ter dificultado o acesso dos íons agressivos à camada de barreira. A Figura 31 apresenta as micrografias obtidas antes e depois da deposição do revestimento sol-gel na liga AA2024 anodizada, mostrando um recobrimento dos poros; a Figura 32 apresenta as curvas de Bode obtidas após imersão em NaCl por diferentes períodos de tempo e, a Figura 33, os respectivos modelos físicos e circuitos equivalentes montados a partir dos diagramas de EIE, evidenciando a selagem parcial promovida pela selagem hidrotérmica e total promovida pelo revestimento sol-gel.

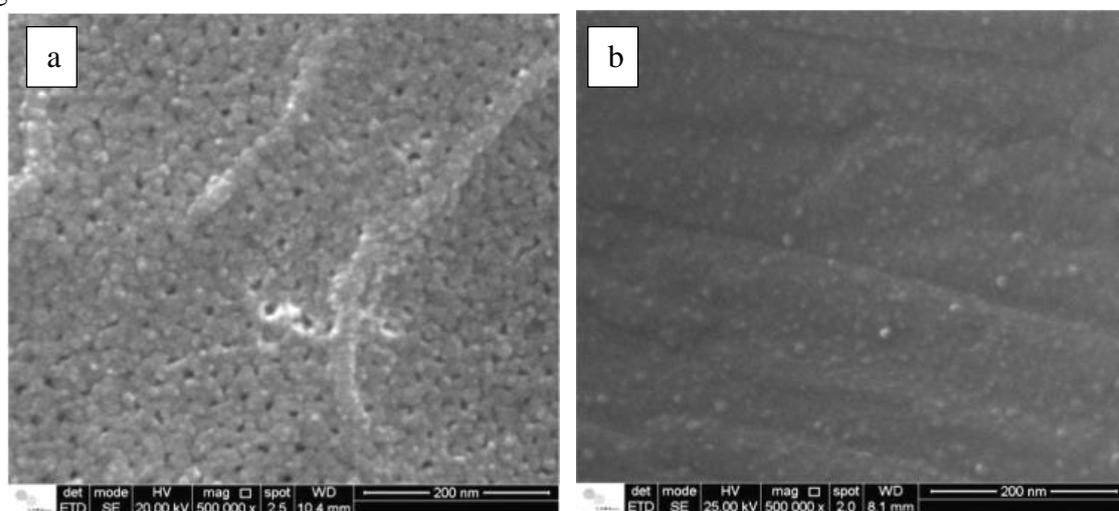


Figura 31 – Imagens de MEV para a AA2024-clad anodizada em TSA sem selagem (a) e protegida pelo revestimento sol-gel (b) (CAPELOSSI et al., 2014).

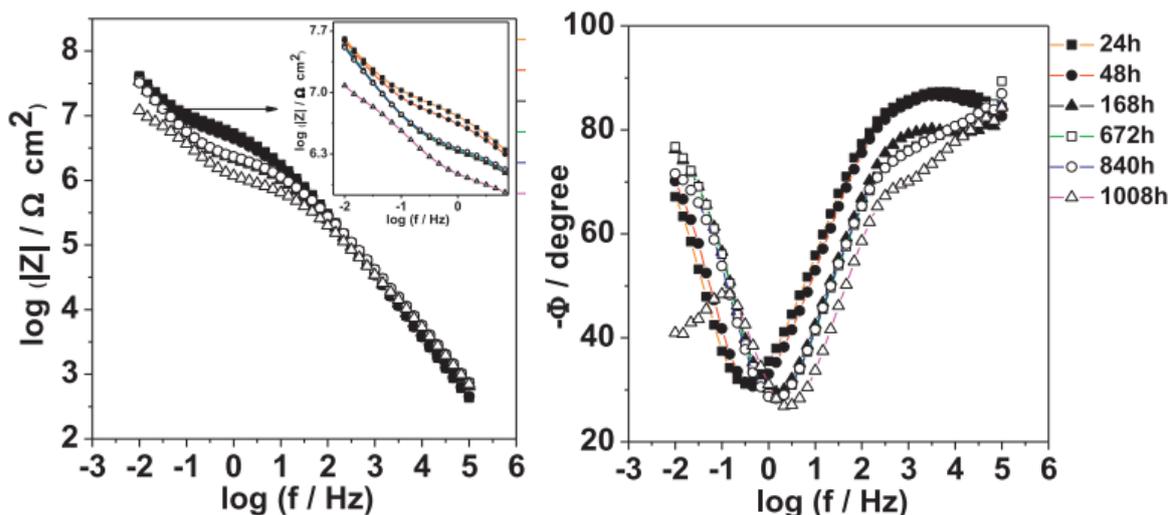


Figura 32 – Diagramas de Bode para a AA2024-T3 clad anodizada em TSA e protegida com o revestimento sol-gel em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5 M (CAPELOSSI et al., 2014).

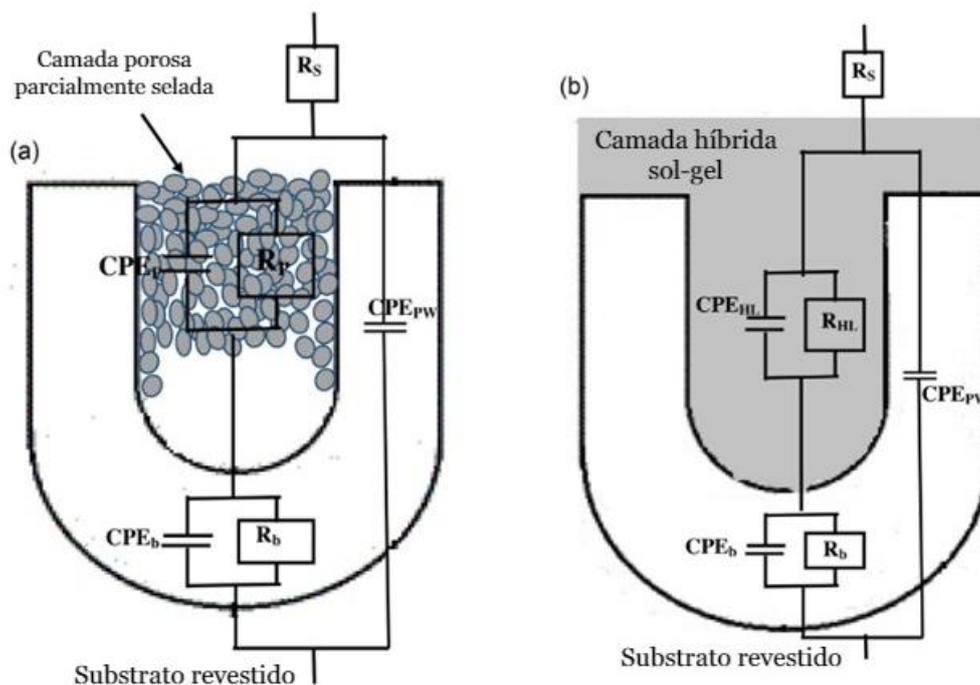


Figura 33 – Modelos físicos das camadas anodizadas pós-tratadas e os circuitos elétricos equivalentes utilizados para os diagramas EIE: selagem hidrotérmica (a) e protegidos com o revestimento híbrido sol – gel (b) (CAPELOSSI et al., 2014).

Outro pós-tratamento a camadas anodizadas é a imersão em soluções contendo compostos de cério (CARANGELO et al., 2016; GORDOVSKAYA et al., 2014). Carangelo e equipe avaliaram o comportamento eletroquímico da liga AA2024 anodizada em TSA e protegida por diferentes soluções de selagem: cromato de sódio e nitrato de cério (III). A selagem hidrotérmica também foi realizada para comparação. A selagem em cromato de sódio foi realizada a 96 °C por 30 min e, em nitrato de cério (III), a 37 °C

por 30 min. Os diagramas de Bode resultantes do ensaio de EIE são apresentados na Figura 34. Os autores também mediram a impedância dos sistemas durante os processos de selagem, observando que, em particular, a estrutura do óxido foi bastante atacada pela solução de cromato de sódio e houve um aumento significativo na capacitância, o que foi associado à redução de espessura da camada de barreira. Já a selagem em nitrato de cério (III) induziu à precipitação de compostos contendo Ce sobre e dentro dos poros da camada de óxido, mostrando-se uma alternativa ambientalmente vantajosa, tanto pela ausência de íons cromato, quanto pela economia energética ao poder ser realizada em temperaturas razoavelmente baixas (CARANGELO et al., 2016).

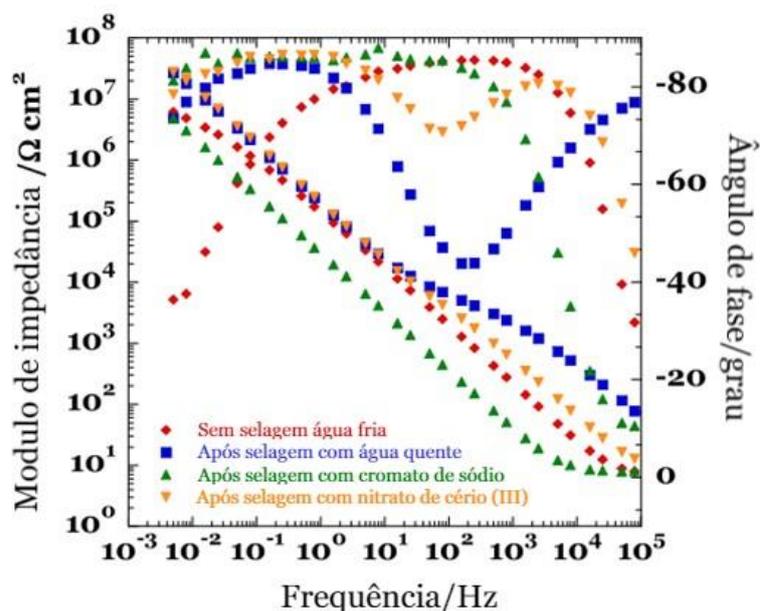


Figura 34 – Diagramas de Bode de módulo de impedância e ângulo de fase de diferentes sistemas de selagem para a liga AA2024 anodizada em TSA (CARANGELO et al., 2016).

Em estudo ainda mais recente, Wang e equipe propuseram uma solução de selagem contendo permanganato de potássio, nitrato de lítio e molibdato de sódio, utilizado a 70°C por 30 min, sobre a AA2024, cujo desempenho frente à corrosão em NaCl foi comparado ao de outras 3 soluções de selagem: água fervente (HWS); 4 g/L NiF₂ (fluoreto de níquel) a 25°C por 30 min, seguido de banho em água deionizada a 60 °C por 30 min (NS); 50 g/L K₂Cr₂O₇ (dicromato de potássio) a 95 °C, por 30 min (CS). Os autores reportaram, para a solução proposta (denominada M-S), um comportamento eletroquímico similar às selagens em fluoreto de níquel e em dicromato de potássio após imersão em NaCl 3.5 % por 28 dias. Apesar disso, observando a Figura 35, pode-se

sugerir um comportamento mais próximo ao da selagem hidrotérmica, porém ligeiramente superior (WANG et al., 2019).

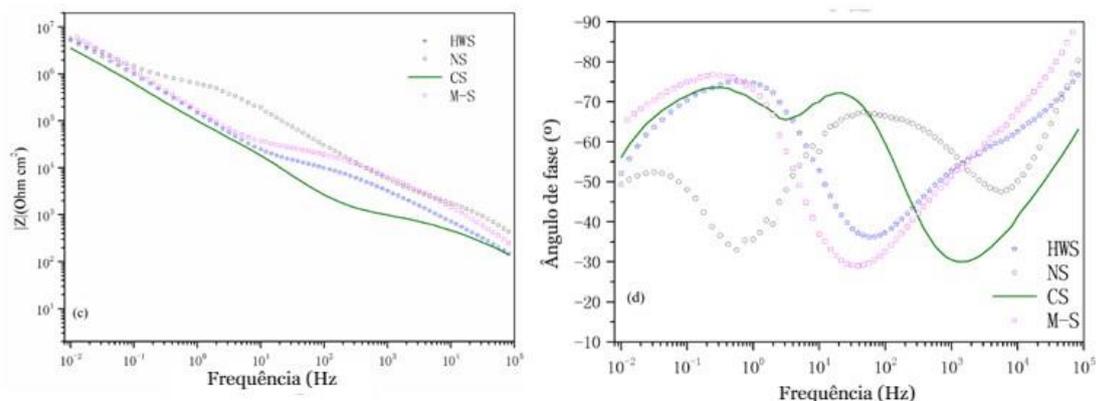


Figura 35 – Curvas de impedância comparando a anodização em TSA da liga AA2024 selada com diferentes processos após imersão em solução de NaCl 3,5% por 28 dias (WANG et al., 2019).

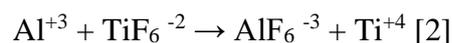
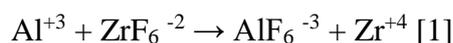
Tendo-se como objetivo do presente trabalho a utilização de um revestimento de conversão como pós-tratamento de camadas porosas produzidas por anodização, fez-se necessária a apresentação da literatura que abrange esse assunto. Visto que o único trabalho encontrado pela autora envolvendo a aplicação de um revestimento de conversão sobre camadas anodizadas utilizou um produto comercial contendo íons Cr(VI) (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a), no próximo subcapítulo serão apresentados estudos para a compreensão dos mecanismos envolvidos quando da aplicação de diferentes revestimentos de conversão diretamente nas ligas de alumínio. Lembrando-se que anodização também é considerado um revestimento de conversão, mas que neste trabalho foi tratado separadamente por abranger mecanismos de formação particulares, característicos de reações eletroquímicas.

3.6. Revestimentos de Conversão Sobre Ligas de Alumínio

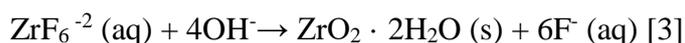
Revestimentos de conversão à base de cromo são tradicionalmente utilizados para a proteção contra corrosão e pré-tratamento à pintura para diversos metais. Porém, por apresentarem problemas à saúde humana e ao ecossistema, principalmente os tratamentos contendo íons de Cr(VI), os mesmos estão sendo banidos de processos de tratamentos superficiais. Logo, se faz necessária a substituição de tais revestimentos, de maneira satisfatória, métodos menos poluentes e tóxicos. Uma alternativa é a deposição de camadas de conversão compostas por óxidos em escala nanométrica sobre superfícies metálicas. Essas camadas são depositadas através de banhos de sais ou ácidos de metais

como Zr e Ti (MILOŠEV; FRANKEL, 2018; RODIČ et al., 2018; SANTA COLOMA et al., 2015). Alguns parâmetros devem ser controlados para que se obtenham depósitos protetivos e que possam também auxiliar na adesão de revestimentos orgânicos posteriormente, são eles: composição do banho, pH, tempo de imersão, temperatura e agitação (LUNDER, 2003; SHARIFI GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

Antes do revestimento de conversão, frequentemente as amostras de alumínio passam por decapagem alcalina e posterior desoxidação ácida. Porém, imediatamente formam a camada de óxido natural, assim que são expostas novamente ao ar. Quando ocorre a imersão em banhos de conversão de baixo pH – normalmente entre 2,8 e 4,0 – contendo fluoretos, os íons agressivos promovem a dissolução da camada de óxido natural do alumínio, segundo as seguintes reações (LI; DESOUZA; SWAIN, 2013; LI; WHITMAN; SWAIN, 2015):



As reações que ocorrem nas regiões catódicas são as de redução do oxigênio e evolução de hidrogênio. Essas reações catódicas levam à alcalinização local, o que acaba resultando na hidrólise dos fluormetalatos e na precipitação de óxido hidratado dos metais presentes na solução. Ou seja, a deposição ocorre por um processo conduzido pelo pH, como pode ser apresentado pelas reações:



E, posteriormente:



Estudos anteriores mostraram uma heterogeneidade inerente ao processo de formação de camadas de conversão de óxidos de Zr e Ti (HUBERT et al., 1989; NORDLIEN et al., 2002; SCHRAM et al., 1995). Isto ocorre em decorrência da deposição dos mesmos ser favorecida em altos valores de pH e os intermetálicos presentes em ligas de alumínio serem frequentemente catódicos em relação à matriz, originando uma camada de difusão alcalina sobre e ao redor dessas partículas devido às reações de redução de oxigênio e evolução de hidrogênio. Devido a essa esperada heterogeneidade na camada

de conversão de Zr e Ti, onde áreas distantes de intermetálicos ficam empobrecidas em óxido protetivo, normalmente não se espera um aumento significativo em resistência à corrosão com esses sistemas. Em contrapartida, revestimentos de conversão à base de cromatos apresentam um mecanismo de formação praticamente oposto ao descrito para óxidos de Zr e Ti, pois se baseia em reações redox entre os íons cromato e a matriz de alumínio, deixando os precipitados catódicos relativamente empobrecidos em óxido. Através desse mecanismo a atividade catódica da superfície é reduzida com maior eficácia (LUNDER, 2003; NORDLIEN et al., 2002).

O mecanismo de formação de camadas de conversão é explicado por diversos autores através de diferentes técnicas (ANDREATTA et al., 2007; GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; SARFRAZ et al., 2014; SHARIFI GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015). Golru e equipe estudaram, por análises de OCP com variação do pH das soluções de H_2ZrF_6 , o mecanismo de formação da camada de conversão ao longo do tempo, encontrando o resultado presente na Figura 36. Para a liga estudada, AA1050, encontraram uma faixa de pH ótima entre 3.5 e 4.5 e um tempo de formação do filme entre 2 e 4 minutos, após o qual se iniciou a deterioração do mesmo no meio ácido (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015). Andreatta e equipe investigaram um revestimento de Zr e Ti sobre a liga AA6016, encontrando um tempo ótimo de imersão de 3 min. Através de OCP, os autores analisaram a formação do filme e constataram a existência de um *plateau* em 200 s de imersão e, chegando aos 300 s, se inicia a deterioração da camada de conversão, evidenciada pela micrografia da Figura 37.

A

Figura **38** apresenta o mecanismo proposto pelos autores, que pode ser utilizado de forma adaptada para compreender a formação de camadas de conversão de Zr e/ou Ti sobre ligas de alumínio (ANDREATTA et al., 2007).

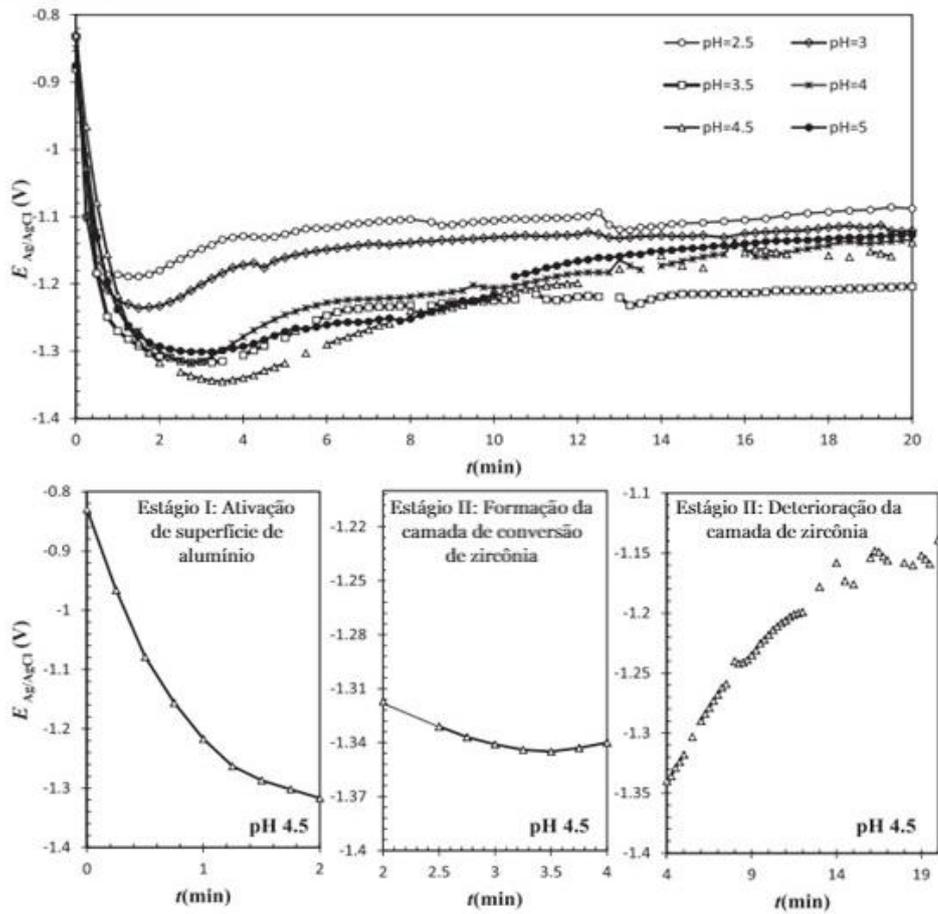


Figura 36 – Curvas de OCP medidos para a liga AA1050 em banho de H₂ZrF₆ de pH 4.5 em diferentes tempos de imersão, mostrando o estágio II como o mais estável (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

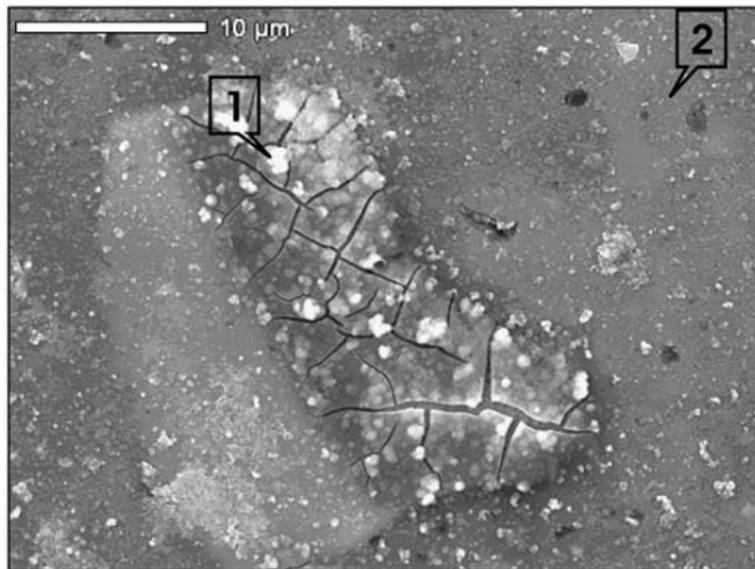


Figura 37 – Imagem de MEV da AA6016 após 300 s de imersão em banho de conversão de Zr-Ti, evidenciando a presença de trincas na região sobre um intermetálico (ANDREATTA et al., 2007).

A resistência à corrosão de revestimentos de conversão de Zr e Ti foi avaliada em diversos estudos (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; LI et al., 2016; LUNDER, 2003; SANTA COLOMA et al., 2015), inclusive sobre a liga utilizada no presente trabalho, AA7075-T6, porém utilizando banhos comerciais e sem ensaios de impedância eletroquímica (LI et al., 2016; SANTA COLOMA et al., 2015). No trabalho de Coloma e equipe, uma maior resistência à corrosão foi alcançada utilizando sais cujas formulações continham Zr, Mo e Mn em relação aos que continham Ti. Foi revelado que a deposição de óxidos, hidróxidos e/ou fluoretos dos elementos metálicos ocorreu preferencialmente sobre intermetálicos ricos em Cu, o que promoveu aumento na resistência à corrosão da liga, pela redução na diferença de potencial entre o intermetálico e a matriz de alumínio. A Figura 39 mostra a morfologia da superfície da liga AA7075 após tratamento com o revestimento de conversão contendo Zr, Mo e Mn (SANTA COLOMA et al., 2015).

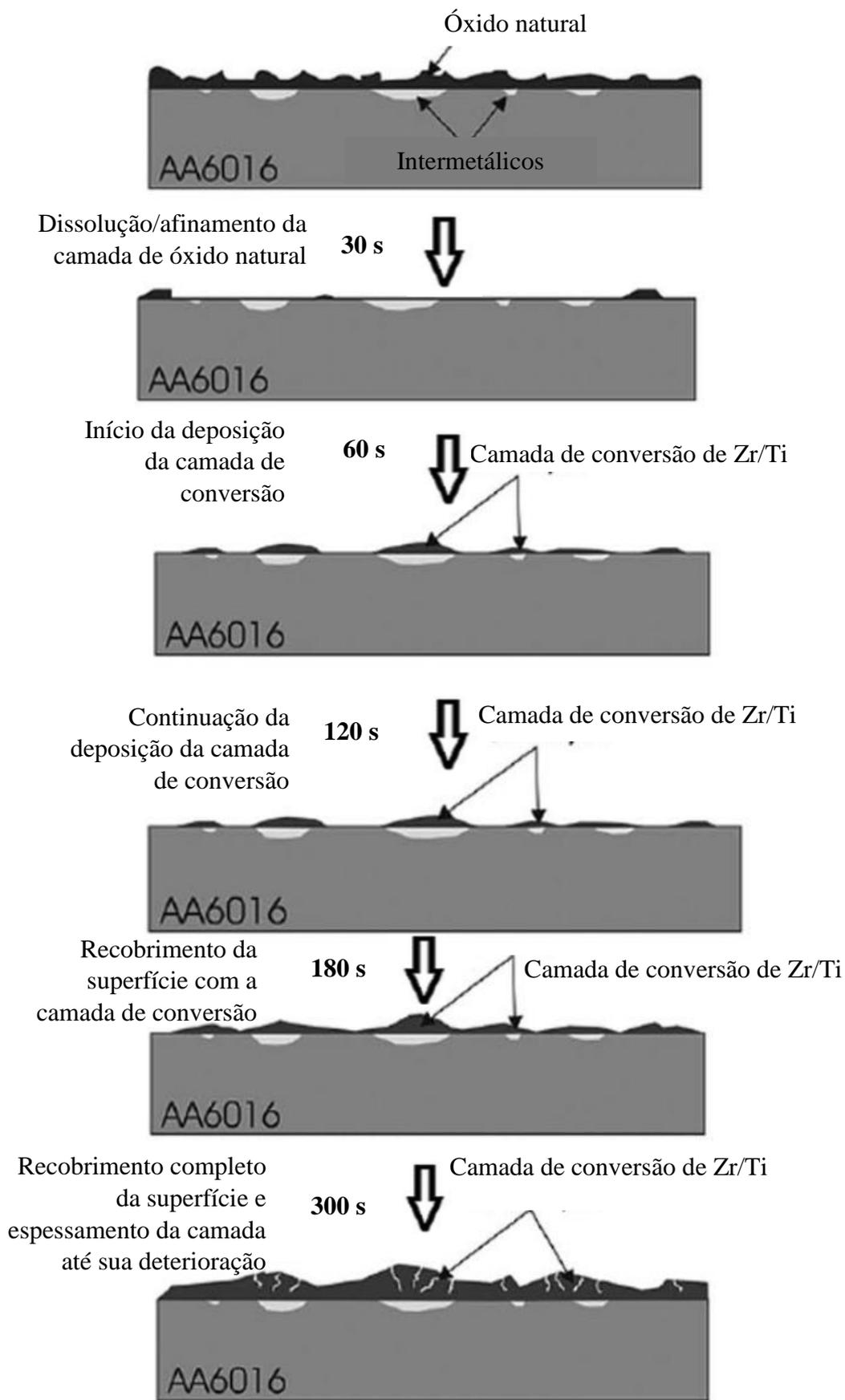


Figura 38 – Representação esquemática do mecanismo de deposição da camada de conversão de Zr/Ti sobre AA6016 (adaptado de (ANDREATTA et al., 2007)).

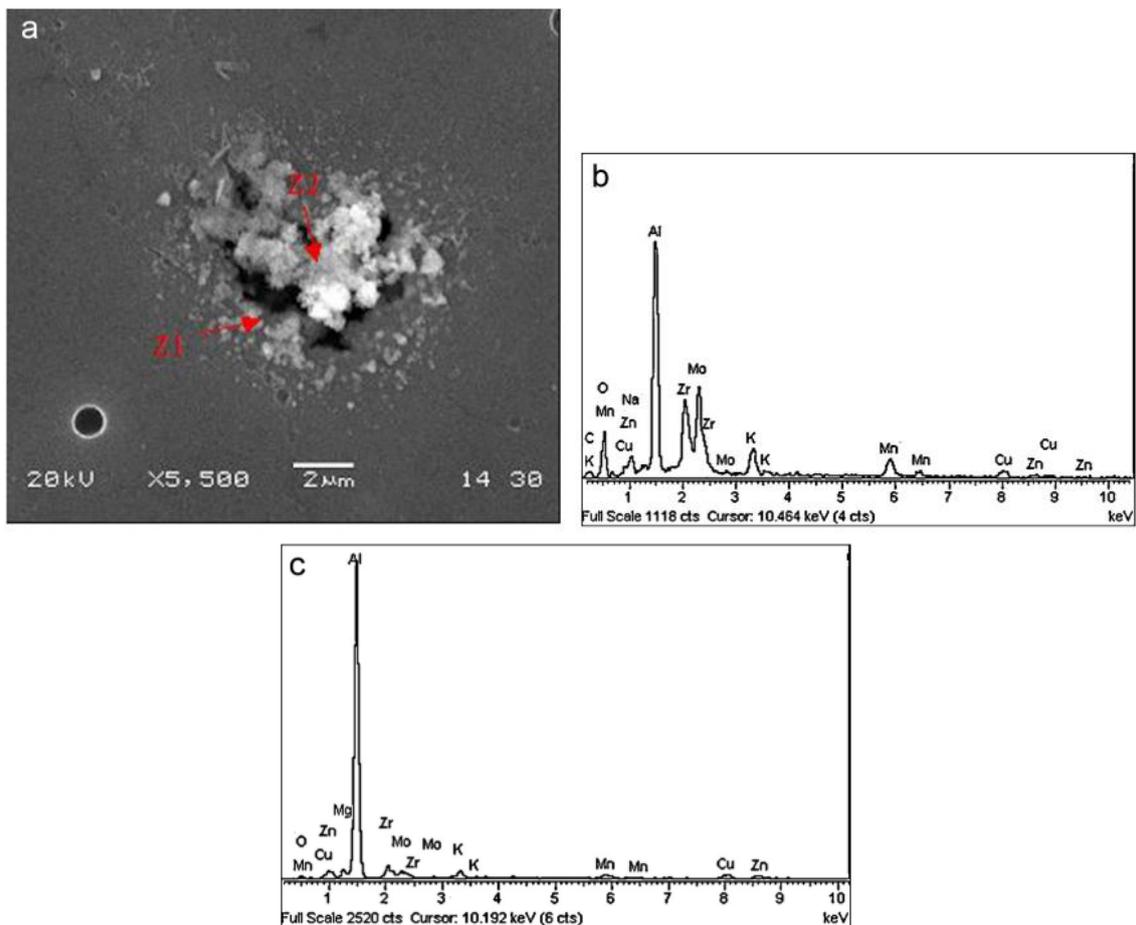


Figura 39 – Imagem de MEV da liga AA7075-T6 com o revestimento de conversão de Zr, Mn e Mo (a); espectro de EDS da região sobre o intermetálico (b) e na periferia do intermetálico (c) (SANTA COLOMA et al., 2015).

Lunder e equipe estudaram a influência do pH e da agitação de soluções contendo Zr e Ti na formação de revestimentos de conversão sobre a liga AA6060. Os autores observaram que tanto a redução do pH quanto o aumento da agitação do banho de conversão inibem a formação da camada. Isso ocorre porque o aumento da agitação reduz a camada de difusão alcalina ao redor dos intermetálicos e, assim, restringe a zona onde o pH é alto suficiente para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua. Esses parâmetros, além da microestrutura da superfície, são importantes no controle da deposição da camada e sua distribuição pela superfície. Também foi observado que a atividade catódica das partículas de Al-Fe-Si-Mn presentes na liga foi apenas ligeiramente reduzida pela formação do revestimento de conversão e, em geral, o comportamento eletroquímico da AA6060 em NaCl 0,1 M não foi influenciado pelo tratamento à base de Ti-Zr de maneira relevante (LUNDER, 2003).

Um estudo mais recente sobre o comportamento eletroquímico da liga AA1050 foi realizado por Golru e equipe, utilizando o ácido hexafluorozircônico como solução de imersão para a formação do revestimento. Esta liga não passa por tratamento térmico de precipitação para aumento das propriedades mecânicas, porém, segundo os autores, possui intermetálicos suficientes para também apresentar uma heterogeneidade na camada de conversão à base de H_2ZrF_6 . Ainda assim, os resultados de impedância eletroquímica mostraram um aumento em resistência à corrosão e, principalmente, uma manutenção dessa resistência até 24 h quando o sistema é aplicado sobre a liga em relação à liga sem a camada de conversão, que perdeu consideravelmente sua resistência após 24 h de imersão em NaCl 0,6 M (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015). Tal resultado diverge do que reportou Lunder e equipe. A Figura 40 apresenta os diagramas de EIE para as amostras com e sem o tratamento e a Figura 41 mostra as análises de MEV e EDS, evidenciando um depósito de óxido de Zr efetivo apenas sobre as partículas de segunda fase da liga, e não sobre a matriz. Em um estudo posterior, os mesmos autores também constataram uma melhora na adesão e nas propriedades anticorrosivas do revestimento epóxi quando aplicado sobre a superfície tratada com a camada de conversão de óxido de Zr (SHARIFI GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

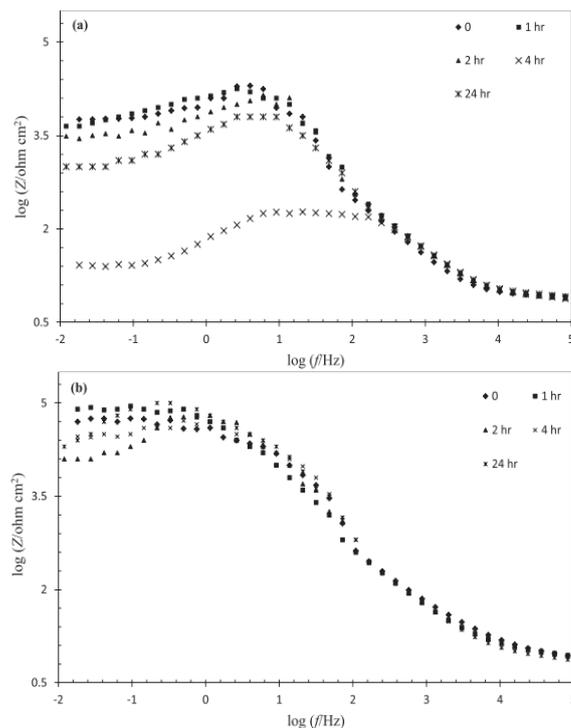


Figura 40 – Diagramas de Bode da amostra não tratada (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr de concentração 100 mg/L, pH 4,5, por 3 min, a 25 °C (b) após imersão em NaCl 3,5% por diferentes períodos de tempo (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

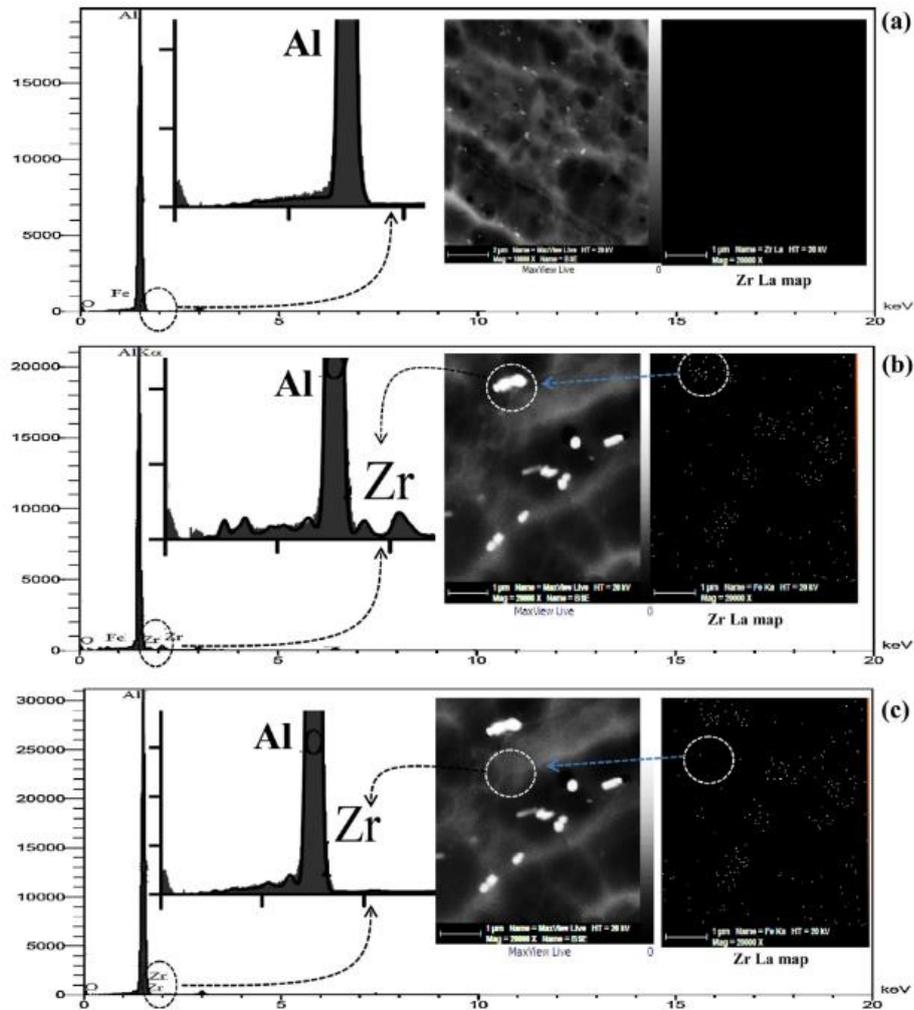


Figura 41 – Espectros de EDS sobre diferentes regiões da superfície da liga AA1050 com o revestimento de conversão à base de H_2ZrF_6 (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

Sarfraz e equipe investigaram o papel dos intermetálicos ricos em cobre na formação de camadas de conversão à base de ZrO_2 sobre a liga AA6014. Para isso, o banho utilizado continha H_2ZrF_6 modificado com 50 mg/L de Cu. Houve a precipitação de CuO, sobre os quais os autores reportaram uma nucleação preferencial do óxido de Zr, concordando com demais estudos realizados. A Figura 42 mostra a micrografia de uma região com um intermetálico tipicamente presente em ligas da série 6000, de Al-Fe-Si, e precipitados de CuO, bem como análises de EDS em 3 diferentes áreas, após imersão por 120 s no banho de H_2ZrF_6 com 200 mg/L de Zr e 50 mg/L de Cu (SARFRAZ et al., 2014).

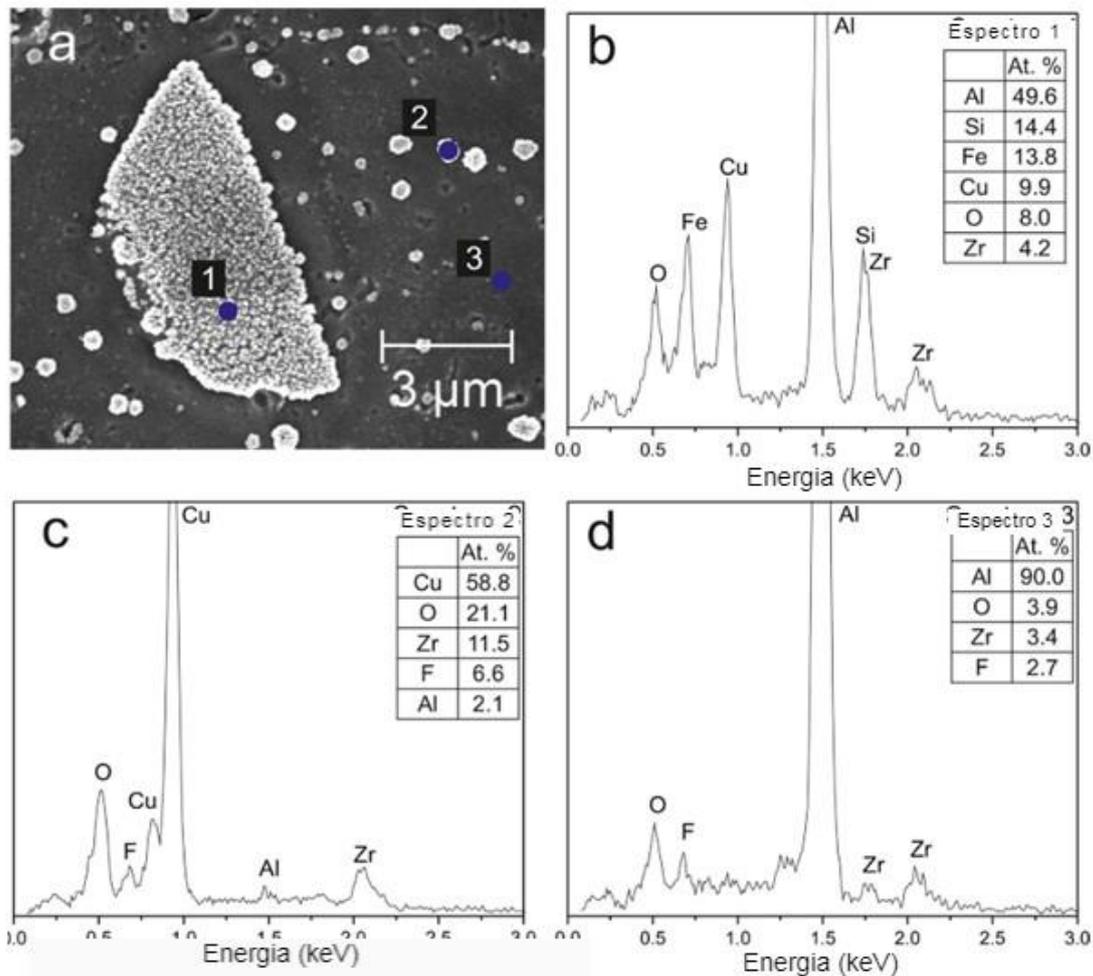


Figura 42 – Imagem de MEV de uma região com um intermetálico rico em Cu na superfície da liga AA6014 coberta por um revestimento de conversão à base de ZrO₂ (120 s de imersão) (a), espectros de EDS medidos nos pontos 1 (b), 2 (c) e 3 (d) (SARFRAZ et al., 2014).

Em estudo recente, Elaish e equipe examinaram a influência de adições de ácido fluorozircônico no eletrólito no crescimento do óxido e na composição da camada anodizada da liga AA2024-T3, tanto em ácido sulfúrico quanto em ácido tartárico-sulfúrico. Os autores reportaram um aumento na taxa de crescimento do filme de óxido e, ao mesmo tempo, uma aceleração também na dissolução química da camada. O efeito observado foi reduzido com o aumento de tempo de anodização, de temperatura e de concentração de ácido sulfúrico. No entanto, o aumento da taxa de crescimento da camada porosa foi compensado pelo aumento de sua dissolução química, o que levou ao colapso da estrutura celular e afinamento do filme de óxido, principalmente em maior temperatura (37 °C) e concentração de ácido sulfúrico (98 g/L). Íons fluoreto e sulfato foram incorporados para dentro da camada anódica. Espécies contendo Zr não foram detectadas,

o que, segundo os autores, já era esperado, uma vez que os íons Zr^{+4} migram para fora da camada de óxido porosa em direção ao eletrólito a uma taxa próxima à dos íons Al^{+3} . A Figura 43 mostra a morfologia obtida após anodização em ácido tartárico-sulfúrico, evidenciando um aumento na espessura da camada com o aumento no teor de H_2ZrF_6 (ELAISH et al., 2018).

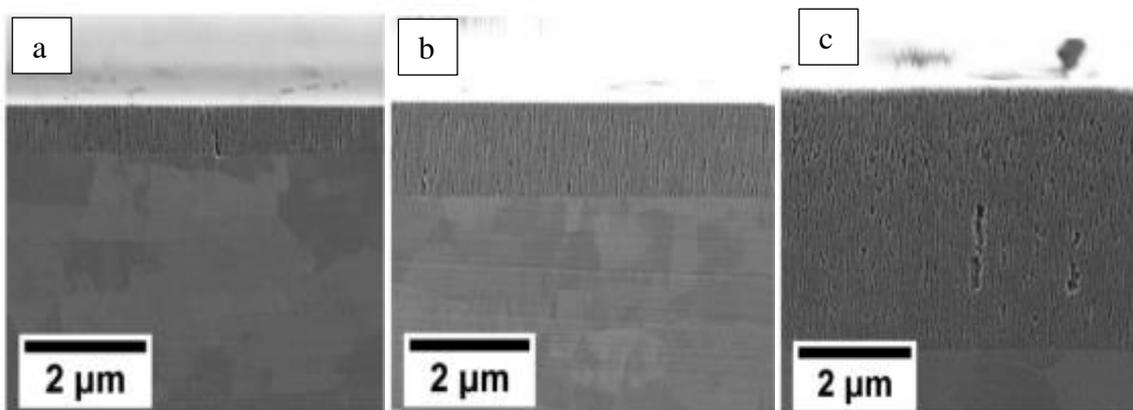


Figura 43 – Imagens de MEV de seção transversal da liga AA2024 anodizada em TSA (a), com adição de 0,1% (b) e 0,5% de H_2ZrF_6 (b) a 20 °C, por 1560 s (ELAISH et al., 2018).

Dentro desse contexto, pensou-se na possibilidade de utilizar soluções de ácido hexafluorozircônico, que produz óxido de Zr nanométrico quando aplicado diretamente sobre ligas de alumínio, como pós-tratamento à anodização da liga AA7075. A escala nanométrica dos poros obtidos através de anodização em meio ácido para ligas de alumínio se mostrou uma oportunidade para uma interação física e eletroquimicamente interessante entre as cavidades dos poros e as partículas de óxido de Zr.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Material

As placas de liga de alumínio AA7075-T6, com dimensões de 80 mm × 40 mm × 2,8 mm, adquiridas da empresa Alrase Metais LTDA, foram utilizadas para o presente trabalho. A composição das placas, medida por fluorescência de raios X através do equipamento Nilton XL3T GOLDD+ da marca Thermo Scientific, é mostrada na Tabela 1. A quantidade de Cu encontrada ficou muito abaixo da que consta na literatura para a composição nominal da liga AA7075, que é de 1,2 a 2,0 % em massa (RUNGE, 2018), porém, os demais elementos de liga estão de acordo com a composição química esperada para a mesma, presente no banco de dados do equipamento utilizado.

Tabela 1- Composição (% em massa) da liga AA7075 utilizada neste trabalho

| Al | Zn | Mg | Fe | Si |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 92,096 ± 0,229 | 5,712 ± 0,062 | 1,222 ± 0,278 | 0,291 ± 0,016 | 0,116 ± 0,023 |
| Cu | Zr | Ti | Mn | Cr |
| 0,154 ± 0,007 | 0,088 ± 0,002 | 0,052 ± 0,005 | 0,046 ± 0,012 | 0,206 ± 0,007 |

5.2. Métodos

5.2.1. Preparação das Amostras Para Anodização

Visando reproduzir um processo viável industrialmente e que ao mesmo tempo fosse capaz de remover as imperfeições presentes nas peças adquiridas do material, tentativas diferentes de preparação superficial foram realizadas previamente à anodização. Os testes foram realizados na seguinte ordem:

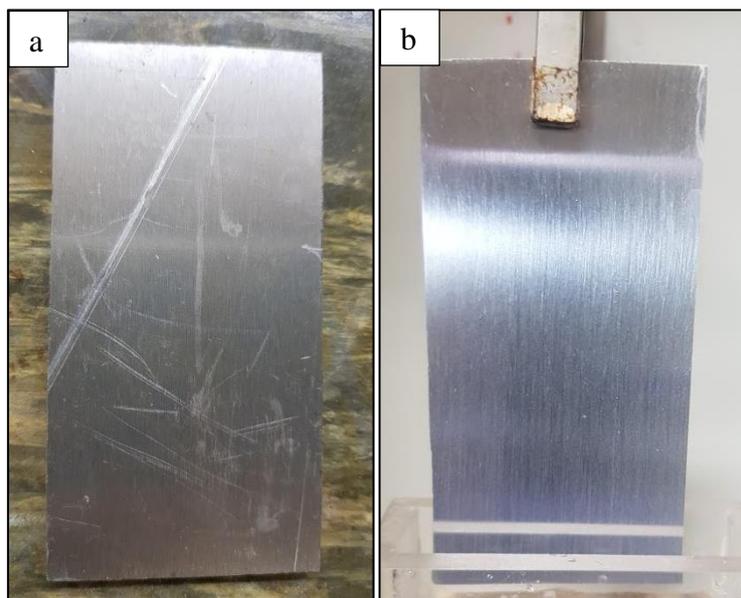
- 1) Decapagem intensa, ou seja, imersão em NaOH 10% (m/v) a 70 °C durante 6 min, seguida de imersão em HNO₃ 30% (v/v), à temperatura ambiente, durante 1 min;
- 2) Apenas desengraxe com o produto comercial Saloclean 667N (Klintex) a 70 °C durante 10 min;
- 3) Desengraxe conforme item b) e jateamento com microesferas de vidro, realizado em uma cabine de bancada no LACOR;
- 4) Desengraxe conforme item b) e jateamento com microesferas de aço inox, realizado em uma cabine de tamanho industrial no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS;

- 5) Lixamento e desengraxe conforme item b);
- 6) Lixamento, desengraxe conforme item b) e decapagem convencional, ou seja, imersão em NaOH 10% (m/v) durante 2 min e, em seguida, desoxidação da película escura e remoção de alguns dos precipitados superficiais em HNO₃ 30% (v/v) por 30 s, ambos à temperatura ambiente.

Na etapa de lixamento as amostras foram preparadas com lixas de SiC com tamanhos de partículas de #320 e #600 e, para algumas microscopias, também passaram pelas demais granulometrias, até a #4000, e posterior polimento em pano de feltro, utilizando pasta de diamante com grãos de 1 µm. O desengraxe foi realizado com o produto comercial Saloclean 667N (Klintex[®]) 70 g.L⁻¹ a 70 ° C por 10 min, seguido de enxágue com água deionizada e secagem com jato de ar quente.

Micrografias de MEV foram realizadas para comparar a camada anódica obtida sobre cada uma das diferentes superfícies obtidas, sendo que a amostra como recebida foi utilizada como parâmetro de controle. A

Figura 44 apresenta uma amostra antes e depois da preparação superficial segundo o processo 6, que foi considerado o mais adequado e, portanto, adotado para as próximas etapas do trabalho, ou seja, o estudo dos pós-tratamentos à anodização. A Figura 45 apresenta um fluxograma com as diferentes preparações superficiais realizadas nas



amostras previamente à anodização.

Figura 44 – Amostra da liga AA7075 antes (a) e depois da preparação superficial segundo o procedimento 6 (b).

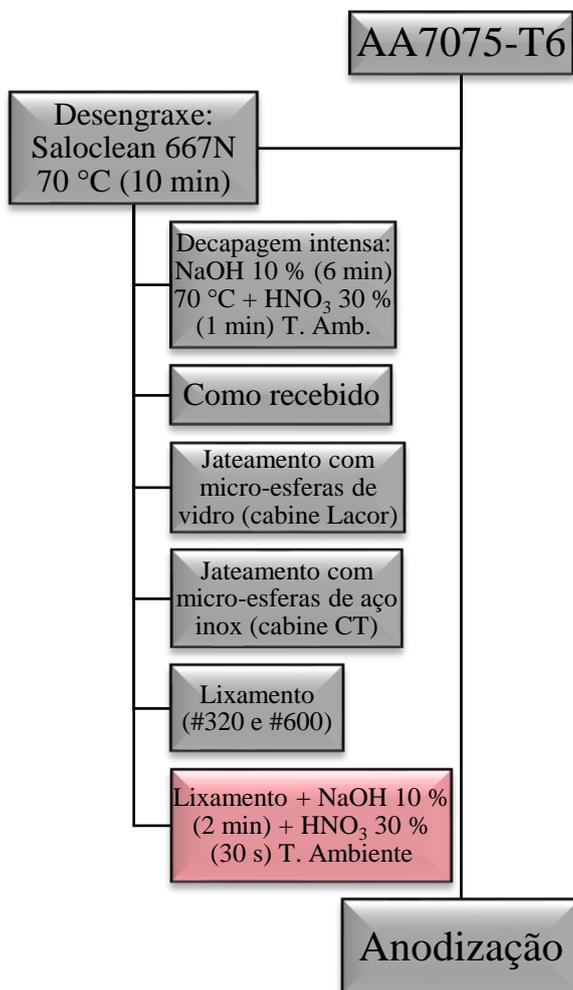


Figura 45 - Fluxograma com os diferentes métodos de preparação das amostras para anodização, sendo o último, em destaque, escolhido para os passos seguintes do trabalho.

5.2.2. Processo de Anodização

O eletrólito utilizado para o processo de anodização foi uma solução chamada TSA, ou seja, ácido sulfúrico acrescido de ácido tartárico: $40 \text{ g.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 80 \text{ g.L}^{-1} \text{ H}_2\text{CCH(OH)CH(OH)CO}_2\text{H} + \text{Surfactante Arkopal}^{\text{®}}$ (Sigma-Aldrich) 1 g.L^{-1} (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2017). O surfactante foi adicionado ao banho para garantir a molhabilidade dos cátodos e, assim, garantir o fluxo de corrente durante os processos de anodização. Foram utilizados dois cátodos feitos de folhas de Pb, cada um com 10 cm de largura \times 6 cm de altura, dispostos um de cada lado da célula. As folhas foram dobradas de modo que ficassem com ondulações, para que uma maior área

catódica fosse aproveitada para a reação. As amostras foram posicionadas no centro da célula, equidistantes a 7 cm de ambos os cátodos, presas a um fio de cobre por prendedores metálicos, garantindo um bom contato elétrico. Utilizou-se uma fonte de energia do modelo iCEL PS-5000, aplicando uma densidade de corrente de 1 A.dm^{-2} por 20 min, sob agitação constante com barra magnética (RUNGE, 2018). Foi escolhida anodização galvanostática devido à possibilidade de maior controle da formação da camada porosa, por se tratar de uma liga com composição química complexa (LEE; PARK, 2014; RUNGE, 2018) A temperatura foi controlada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ através de banho termostático, utilizando serpentinas de vidro dentro do banho de anodização. A área anodizada de cada amostra foi de 25 cm^2 de cada lado. Após a anodização, as amostras foram enxaguadas com água deionizada por 1 min, a fim de remover o excesso de ácido dos poros e, em seguida, secas com jato de ar quente. Para o processo de selagem térmica, as amostras foram imersas em água deionizada fervente por 20 min, e, então, enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar quente. O tempo para selagem foi determinado considerando que a espessura obtida foi de cerca de $6 \text{ }\mu\text{m}$ e o tempo recomendado é de $3 \text{ min}/\mu\text{m}$ (HITZIG et al., 1984), adicionando-se uma margem de 2 min ao tempo calculado. A Figura 46 mostra a célula de anodização e a Figura 47 mostra o procedimento de anodização em andamento. Para a plotagem da curva de anodização, a aquisição dos dados se deu através de uma fonte com capacidade para aplicar até 300 V ou 500 mA de energia, acoplada a um computador, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

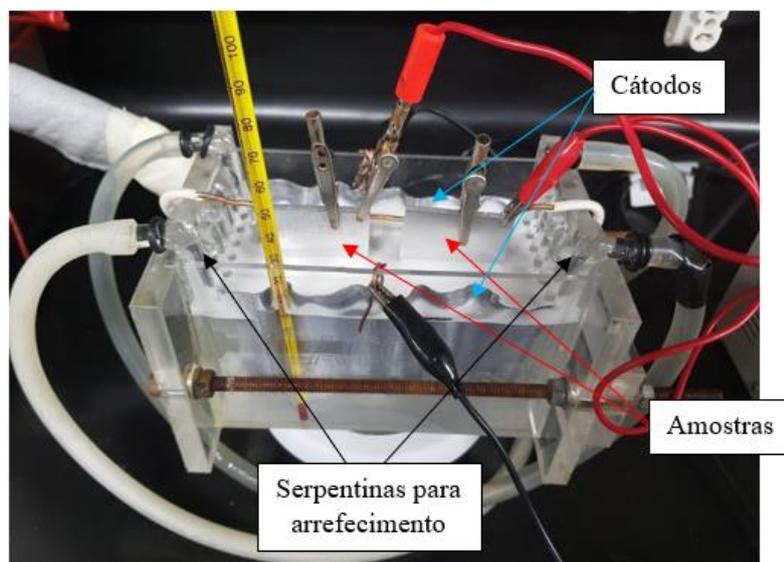


Figura 46 – Procedimento de anodização em andamento.

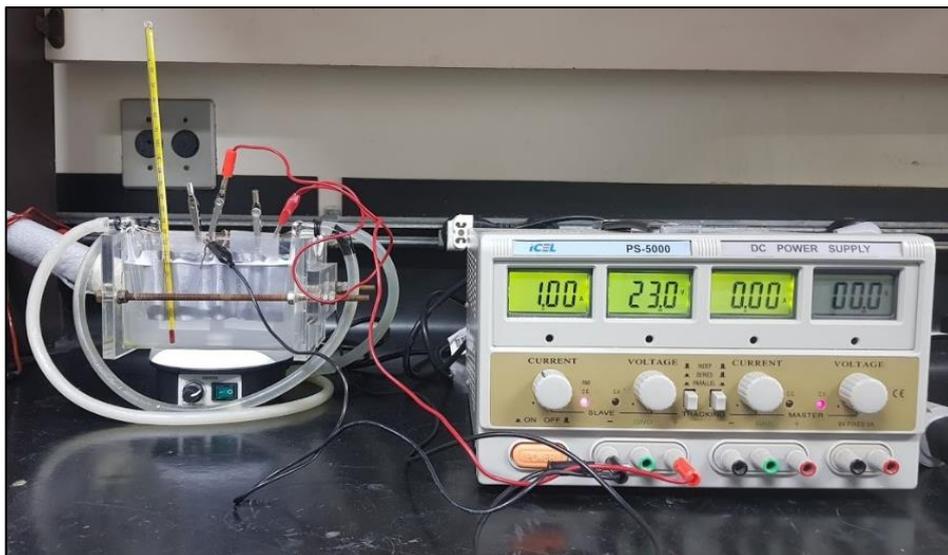


Figura 47 – Célula montada durante o procedimento de anodização.

5.2.3. Revestimento de Conversão de Zr

Para o revestimento de conversão, foram preparadas soluções de ácido hexafluorozircônico (H_2ZrF_6) a partir de uma solução comercial 50 % (m/v) da marca Sigma-Aldrich, com densidade de $1,512 \text{ g.mL}^{-1}$. Assim, foram preparadas soluções com concentrações de $1,5 \text{ g. L}^{-1}$, $7,5 \text{ g. L}^{-1}$ e 15 g. L^{-1} de H_2ZrF_6 , cujo pH foi ajustado para 3, 3.5 e 4 e, para amostras de concentração 15 g.L^{-1} (6.65 g de Zr por litro de solução), também foi ajustado para pH 2,5, utilizando uma solução de NaOH 40 g.L^{-1} . As imersões foram realizadas pelo método *dip-coating*, utilizando-se o elevador de disco Marconi MA765, por 2 min de imersão, a uma taxa de 420 mm.min^{-1} para a imersão e remoção, à temperatura ambiente – entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo escolhido para os primeiros testes, de 2 min, foi intermediário e não o tempo considerado ideal para a completa deposição do filme de conversão segundo a literatura (3 min) (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015); porém, foi considerado suficiente para a satisfatória deposição do filme e, além disso, o tempo limite para o início do processo de deterioração, com a presença de microtrincas, conforme é apresentado no capítulo 5.2. Em seguida, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar quente. A Figura 48 mostra o processo de imersão por *dip-coating* sendo realizado para uma amostra.

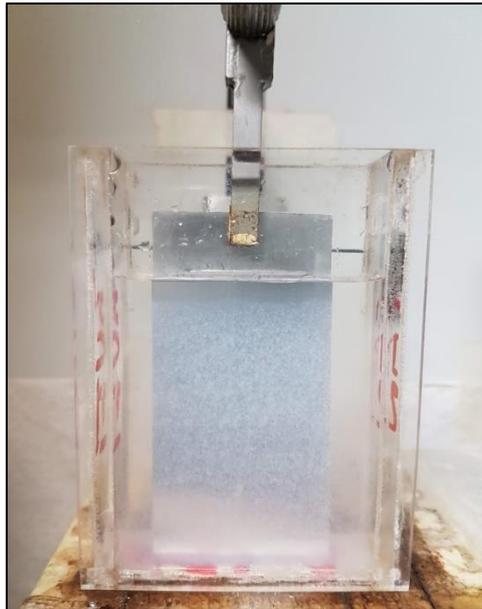


Figura 48 – Amostra anodizada passando pelo processo de *dip-coating* para receber o revestimento de conversão de Zr.

A Tabela 2 descreve as amostras produzidas que tiveram seu comportamento eletroquímico avaliado por EIE. Destas, as amostras submetidas a soluções de ácido hexafluorozircônico de maior concentração, isto é, 15 g.L^{-1} , foram escolhidas para as análises por MEV e EDS. Essa condição foi escolhida por ter apresentado os melhores resultados eletroquímicos em comparação às menores concentrações, motivo pelo qual se resolveu analisar mais condições de pH para a mesma. A Figura 49 apresenta um fluxograma com os processos realizados após a anodização das amostras em TSA.

Tabela 2 - Nomenclatura utilizada para as principais amostras produzidas

| Amostra | Descrição |
|--|--|
| Sem Selagem | anodização em TSA sem selagem |
| Selagem Hidrotérmica | Anodização em TSA + selagem hidrotérmica |
| H₂ZrF₆ 0.1% | Anodização em TSA + imersão em H ₂ ZrF ₆ $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ pH 3,0, 3,5 e 4,0 |
| H₂ZrF₆ 0.5% | Anodização em TSA + imersão em H ₂ ZrF ₆ $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ pH 3,0, 3,5 e 4,0 |
| H₂ZrF₆ 1.0% | Anodização em TSA + imersão em H ₂ ZrF ₆ $15,0 \text{ g.L}^{-1}$ pH 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0 |

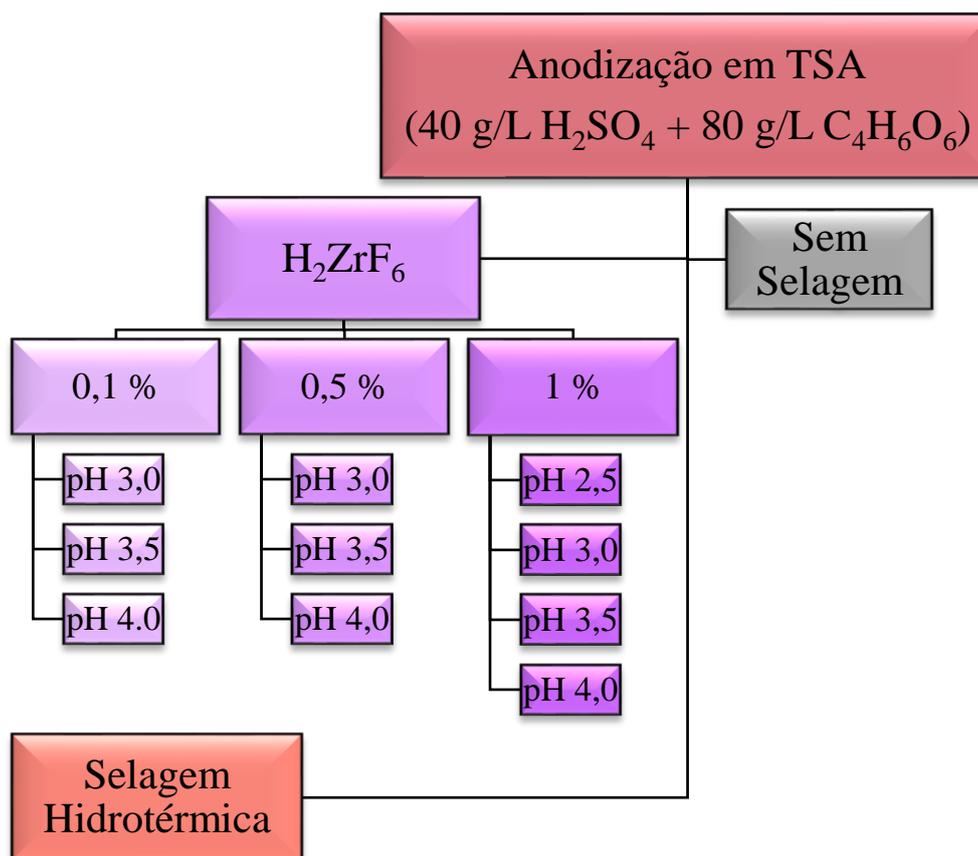


Figura 49 - Fluxograma com os processos realizados após a anodização em TSA.

5.3. Revestimento de Conversão de Zr Diretamente Sobre a AA7075-T6

Devido à carência de estudos sobre o uso de revestimentos de conversão de Zr sobre ligas da série 7000, foi realizado um estudo preliminar do revestimento à base de H_2ZrF_6 para a liga AA7075 sem anodização, a fim de compreender como o mesmo se comporta diretamente sobre a liga. As amostras foram lixadas e desengraxadas seguindo o procedimento descrito em 4.2.1 e, então, foram submetidas a um dos seguintes tratamentos antes de receber o revestimento de conversão:

1. Nenhum pré-tratamento além de lixamento e desengraxe;
2. Apenas NaOH 10 % (m/v) por 2 min à temperatura ambiente, enxágue com água deionizada e secagem com jato de ar quente;
3. NaOH 10 % (m/v) por 2 min, seguido de HNO_3 30 % (v/v) por 30 s, ambos à temperatura ambiente, enxágue com água deionizada e secagem com jato de ar quente;

A solução utilizada foi de H_2ZrF_6 15 g.L^{-1} com o pH ajustado a 3.5 utilizando NaOH 40 g.L^{-1} . Essa condição foi a escolhida pois havia apresentado os melhores resultados eletroquímicos em testes preliminares para amostras anodizadas, portanto se mostrou a melhor condição para uma comparação entre os mecanismos de formação sobre os diferentes substratos – camada de óxido anodizado e camada de óxido natural. O revestimento foi aplicado por imersão pelo método *dip-coating*, à temperatura ambiente por 2 min, com velocidade de imersão e remoção de 420 mm.min^{-1} , após o qual as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar quente. As superfícies foram caracterizadas por MEV e EDS, utilizando o equipamento ProX da marca Phenom, sob uma tensão de aceleração de 15 kV. O fluxograma presente na Figura 50 esquematiza as etapas realizadas para a preparação das amostras que não passaram por anodização, mas foram tratadas com solução de H_2ZrF_6 .

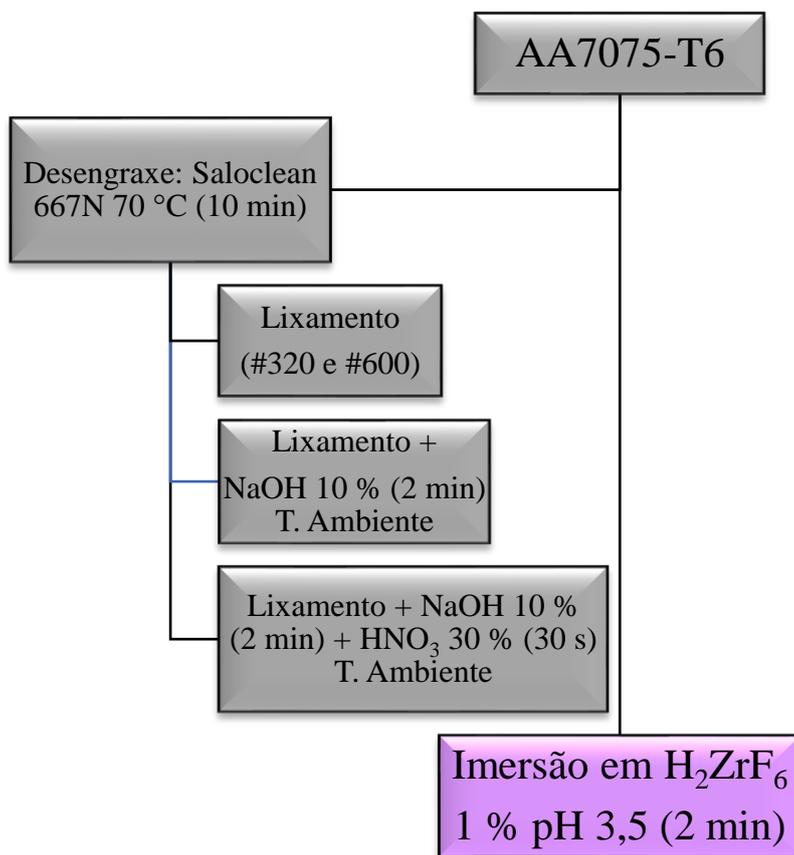


Figura 50 - Fluxograma de preparação das amostras não anodizadas e tratadas com H_2ZrF_6 .

5.4. Caracterização da Camada Anodizada e do Revestimento de Conversão

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através do equipamento JEOL-JSM 6510LV, do Laboratório de Materiais da Universidade Feevale, utilizando uma tensão de aceleração de 10 kV para avaliar a morfologia e a espessura de amostras anodizadas. Além disso, imagens de MEV e análises de EDS das superfícies de topo foram realizadas em um equipamento ProX da marca Phenom, utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV. As amostras que foram analisadas somente por MEV, no equipamento da Universidade Feevale, passaram por metalização à vácuo com ouro e cola prata para aumentar o contato elétrico entre a amostra e o suporte metálico.

5.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a análise da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi utilizada uma solução de NaCl 0,5 M (26 g.L^{-1}), a fim de diferenciar todos os fenômenos corrosivos com uma solução de concentração intermediária, visto que uma solução de NaCl 0,1 M promove uma corrosão mais lenta e, conseqüentemente, ensaios mais demorados. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (entre $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e, em cada célula eletroquímica, a área exposta da amostra foi de $7,07 \text{ cm}^2$. Foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl saturado de KCl (+ 0,207 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) como eletrodo de referência e uma folha de platina como um contra-eletrodo. As curvas EIE foram adquiridas em uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz , com uma amplitude de perturbação de 10 mV (RMS) no potencial de circuito aberto – realizado por 2 min antes do ensaio de impedância –, utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302 e a versão 1.11.2 do programa Nova. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata e as amostras foram monitoradas durante períodos de imersão de até 24 dias.

5.4.3. Montagem dos Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE) Através dos Diagramas de EIE

A avaliação quantitativa dos dados de EIE foi realizada para os 3 sistemas selecionados, que foram os que apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos – selagem hidrotérmica e H_2ZrF_6 1 % pH 3,5 – e o sistema sem selagem para comparação, ajustando os diagramas obtidos após 1 h e 24 h de imersão em NaCl 0,5 M para cada CEE. Os modelos da CEE foram determinados a partir da caracterização dos diferentes sistemas e de acordo com a literatura. O ajuste dos diagramas para cada componente dos circuitos elétricos foi obtido com o programa Nova.

5.4.4. Análise de Ângulo de Contato Superficial

Para auxiliar na avaliação das características superficiais do sistema de proteção obtido, foram realizadas medidas de ângulo de contato, a fim de verificar a hidrofobicidade de cada superfície. O ensaio foi realizado pelo método de gota sésil utilizando o equipamento SEO Phoenix Mini do LACOR e o líquido utilizado foi água ultrapura. O ângulo de contato de cada gota foi determinado por um programa de análise de imagens e se obtiveram médias de no mínimo 5 medidas para cada amostra.

5.5. Comparação Macroscópica de Resistência à Corrosão em NaCl

As amostras anodizadas sem selagem, com selagem hidrotérmica e com revestimento de conversão de Zr ficaram imersas em NaCl 0,5 M durante 24 dias e, após esse período, suas superfícies expostas, de 7,07 cm², foram fotografadas e comparadas. O mesmo foi realizado em NaCl 0,1 M, porém pelo período de 42 dias, visto que essa solução é menos agressiva, comparando-se as amostras anodizadas em TSA tratadas com soluções de H_2ZrF_6 de diferentes concentrações e valores de pH.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da Liga AA7075-T6

Foram realizadas análises da morfologia e da composição dos precipitados presentes na superfície da liga AA7075-T6. A Figura 51 mostra as morfologias da liga AA7075-T6 após os processos de preparação superficial 5 (lixamento e desengraxe) e 6 (lixamento, desengraxe e decapagem em NaOH 10% por 2 min e HNO₃ 30% por 30 s, ambos à temperatura ambiente), antes de ser anodizada, com os principais intermetálicos e precipitados circulados. É possível observar que os precipitados ficam visíveis somente após o processo de decapagem. Os demais processos não são mostrados neste capítulo por não apresentarem uma superfície adequada para a análise da composição química da liga.

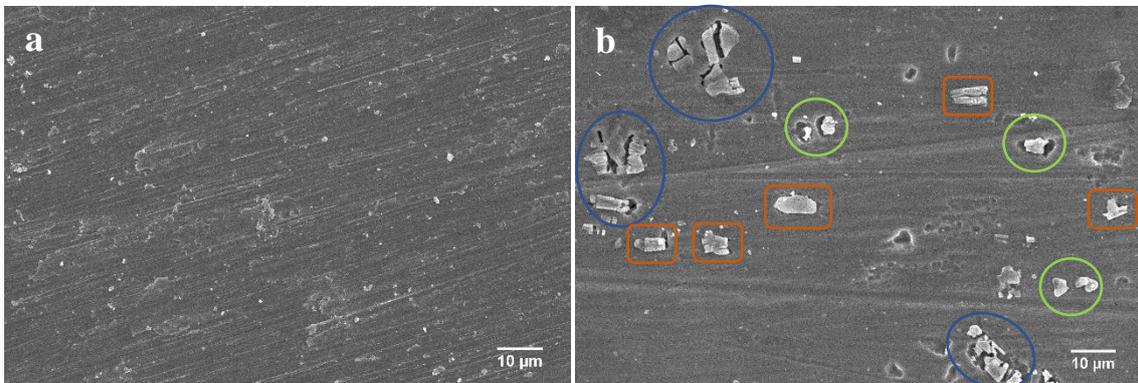


Figura 51 – Superfície da liga AA7075 apenas lixada e desengraxada (a) e decapada em NaOH e HNO₃ à temperatura ambiente (b). As partículas circuladas em azul são intermetálicos de Al-Fe-Si; as circuladas em laranja são intermetálicos de Al-Fe, as circuladas em verde, são precipitados de Al-Zn-Mg.

Apesar da liga utilizada neste trabalho ter sido identificada como AA7075, não foram detectados precipitados de Al-Cu, Al-Cu-Fe e Al-Cu-Mg através das análises por EDS, e sim pequenas quantidades desse elemento junto a outros precipitados. Uma hipótese para essa ausência de precipitados de cobre na liga é a de que o mesmo tenha se solubilizado durante o tratamento térmico, por ter sido adicionado em menor quantidade. Esses precipitados, contudo, não são essenciais às propriedades da liga, muitas vezes trazendo apenas mais problemas de corrosão localizada. A Figura 52 apresenta uma região da liga AA7075 lixada e desengraxada, com um aglomerado de partículas de segunda fase, escolhida para a análise de EDS, com pontos marcados onde foram feitas as análises. A Tabela 3 apresenta as quantidades em massa encontradas em cada ponto da imagem. As partículas maiores e mais claras, em sua maioria, são intermetálicos de Al e

Fe, alguns deles com pequenas quantidades de Zn e Mg. Outros, mais arredondados, são precipitados de Al-Zn ou Al-Zn-Mg, que são os realmente importantes no aumento da resistência mecânica da liga. Foi possível observar que os pontos mais escuros da imagem correspondem às regiões com Si, que foram parcialmente oxidadas devido à formação de corrosão galvânica localizada, onde as regiões com Fe atuaram como cátodo e as com Si, como ânodo.

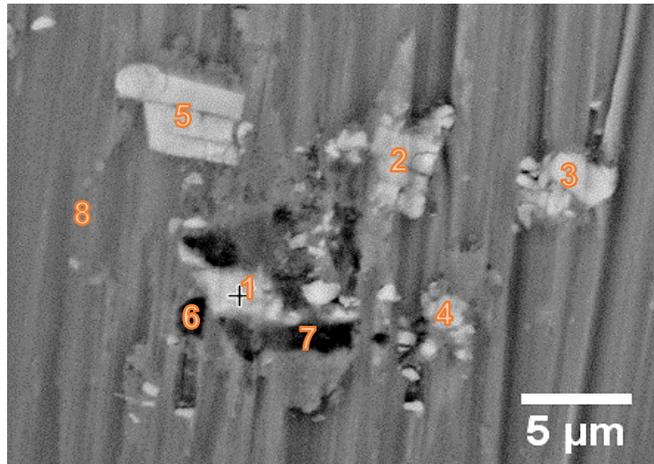


Figura 52 – Região da liga AA7075-T6 lixada e desengraxada com diferentes partículas de segunda fase, numeradas conforma foi realizada a análise de EDS.

Tabela 3 – Composições em massa (%) das partículas de 1 a 8 marcadas na Figura 49

| | Al | Zn | Mg | Fe | Si | O |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 77,28 | - | 2,82 | 19,90 | - | - |
| 2 | 81,00 | - | - | 19,00 | - | - |
| 3 | 78,49 | 3,45 | - | 18,06 | - | - |
| 4 | 83,61 | 4,93 | - | 11,46 | - | - |
| 5 | 79,50 | - | - | 20,50 | - | - |
| 6 | 69,90 | 4,24 | 3,61 | - | 8,71 | 13,54 |
| 7 | 62,45 | 4,31 | 2,54 | - | 7,59 | 23,11 |
| 8 | 91,75 | 6,39 | 1,85 | - | - | - |

6.2.Revestimento de Conversão de Zr Diretamente Sobre a Liga AA7075-T6

As imagens de topo obtidas por MEV das amostras da liga AA7075-T6 que receberam a deposição do óxido nanométrico de Zr, conforme fluxograma da Figura 50, são apresentadas nas Figuras 53 a 55. Já as análises químicas por EDS de cada ponto

marcado nas micrografias estão presentes nas Tabelas 4 a 6, sendo o índice 1 sempre referente à análise química da região inteira da imagem, obtida por varredura. Pelas análises de EDS foi possível evidenciar um aumento na composição de O, F e Zr quando o tratamento com H_2ZrF_6 foi realizado sobre a liga sem decapagem (Tabela 4) e com decapagem em NaOH (10 % por 2 min à temperatura ambiente) e HNO_3 (30 % por 30 s à temperatura ambiente) – Tabela 6 – e um aumento ainda maior quando realizado após ativação da superfície em NaOH (10 % por 2 min à temperatura ambiente) – Tabela 5. As concentrações dos elementos de liga Zn e Mg não apresentaram variação para as três situações, o que já era esperado, visto que os pré-tratamentos de decapagem são responsáveis pela remoção parcial do óxido natural de Al e o tratamento com H_2ZrF_6 causa reações preferencialmente com os intermetálicos catódicos de Al-Si-Fe devido ao aumento localizado de pH que favorece a precipitação do óxido de Zr (ANDREATTA et al., 2007; GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; SANTA COLOMA et al., 2015).

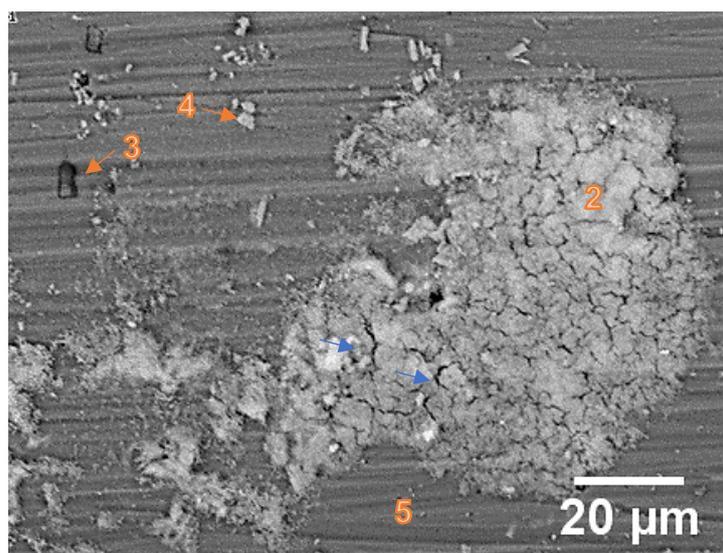


Figura 53 – Imagem de MEV da amostra lixada e desengraxada com o revestimento de conversão de Zr.

Tabela 4 - Composições em massa (%) dos pontos 1 ao 5 marcados na Figura 53.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | Al |
|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 10,60 | 9,06 | 3,62 | 4,44 | 1,78 | - | 1,03 | 69,46 |
| 2 | 33,56 | 14,74 | 7,17 | 2,26 | 1,01 | - | 0,97 | 40,29 |
| 3 | 4,41 | 25,19 | 2,41 | 3,00 | 3,00 | - | 17,93 | 43,60 |
| 4 | 14,53 | 18,66 | 10,84 | 2,27 | 0,54 | 10,06 | 1,15 | 41,95 |
| 5 | 3,57 | 4,78 | 1,59 | 5,64 | 1,52 | - | - | 82,88 |

A morfologia da superfície da AA7075 após imersão em H_2ZrF_6 apresentou várias regiões com deposições irregulares claras como a da Figura 53. Nessas regiões foi possível observar microtrincas, como estão indicadas pelas setas azuis, sugerindo que, sobre essa superfície, o revestimento começa a se deteriorar já em 2 min de imersão, diferente do que havia observado Golru (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015) e Coloma (SANTA COLOMA et al., 2015) para outras ligas. Tal fenômeno pode ter ocorrido devido à falta de uma decapagem para remoção do óxido natural de Al, que foi realizada nos demais estudos e, nesse primeiro caso estudado, foi dispensada para fins de comparação. Além disso, também pode ter influenciado a maior quantidade de intermetálicos catódicos presentes na liga AA7075 em relação à utilizada no trabalho de Andreatta (ANDREATTA et al., 2007), que foi uma liga da série 6000, bem como no trabalho de Golru (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015), que foi uma liga da série 1000, o que modifica o mecanismo de precipitação. Já em relação ao trabalho de Coloma (SANTA COLOMA et al., 2015) a diferença foi a composição do banho utilizado para o revestimento de conversão, que continha, além de Zr, Ti, Mn e Mo.

As análises químicas indicaram uma deposição preferencial de Zr nas regiões com precipitados, concordando com a literatura (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; LUNDER, 2003; SANTA COLOMA et al., 2015). O ponto 2 mostrou a maior concentração de Zr, sugerindo que a morfologia clara presente em abundância na região de análise consiste em precipitação de óxido de Zr. Além disso, observou-se que o precipitado que era rico em Si (ponto 3) foi oxidado, o que é evidenciado pela maior quantidade de O, além de ter se mostrado um sítio menos ativo para a precipitação de óxido de Zr em relação aos demais precipitados, uma vez que o valor de Zr foi comparável ao detectado na matriz de Al (ponto 5). O intermetálico contendo Fe (ponto 4) foi o que mostrou maior quantidade de F (flúor) e, em comparação ao ponto 2 – partícula sem Fe – apresentou menor quantidade de Zr para praticamente a mesma quantidade de O, indicando que, além da precipitação de óxido de Zr, também houve dissolução de Mg pela solução ácida de H_2ZrF_6 .

A Figura 54 apresenta uma região da superfície da AA7075 lixada, desengraxada e decapada somente em NaOH e com a deposição do óxido de Zr nanométrico. Foi possível observar a presença de microtrincas ao longo de toda a superfície. Sabe-se que os revestimentos de conversão passam essencialmente pelas etapas de ataque inicial à superfície, aumento do pH devido à reação de oxidação, deposição do revestimento assim que se atinge o pH necessário e posterior deterioração do revestimento (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; SANTA COLOMA et al., 2015). Pode-se sugerir que a ativação em NaOH tornou a superfície suscetível à ocorrência de todas as etapas a uma taxa muito elevada, ou seja, chegou-se à etapa de deterioração do revestimento durante a imersão em H_2ZrF_6 , ocasionando as microtrincas. Outra hipótese já levantada em estudos anteriores atribui o surgimento de trincas à desidratação do filme ao final do seu processo de formação (MOHAMMADLOO et al., 2012).

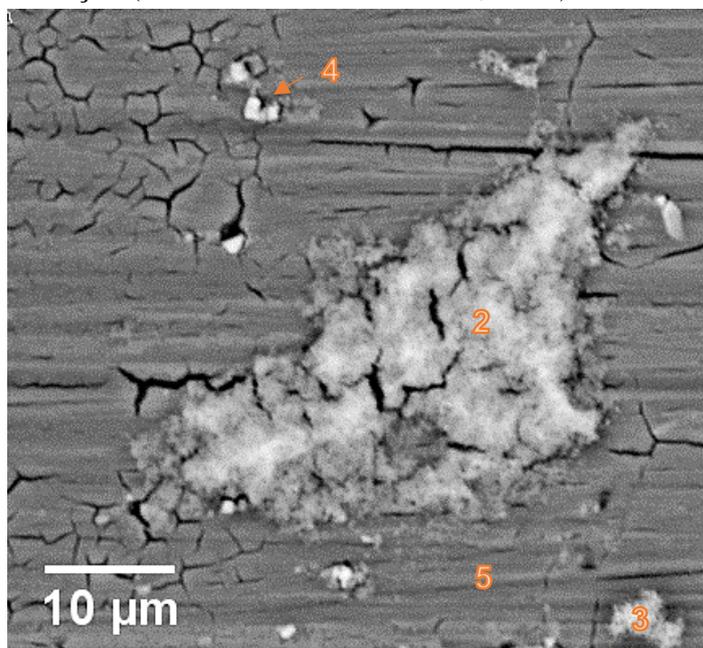


Figura 54 – Imagem de MEV da amostra decapada apenas em NaOH com o revestimento de conversão de Zr.

A análise química mostrou que a região com a maior aglomeração de precipitado branco (ponto 2) é a região onde a matriz de alumínio foi mais atacada, em função da presença de um aglomerado de precipitados contendo Zn, Si e Mg, que fizeram desse um sítio mais ativo para a reação de conversão do revestimento. Além disso, a quantidade de Zr detectada na matriz (ponto 5) aumentou cerca de 4 vezes em relação à amostra tratada após o lixamento apenas (ponto 5 – Tabela 4), indicando que a ativação em NaOH funcionou para permitir que a reação ocorresse mesmo em zonas livres de precipitados. Contudo, não foi obtido um resultado positivo com o pré-tratamento em NaOH, uma vez

que a camada de conversão sofreu deterioração durante os 2 min de imersão, desta vez provocando microtrincas não apenas nas regiões de maior precipitação, mas em toda a superfície da amostra. No ponto 3 foi encontrada certa quantidade de Cu, porém a precipitação de óxido de Zr nessa região não atingiu o valor encontrado no ponto 2, o que sugere que o Cu em muito baixa concentração não influencia a formação do revestimento de conversão de forma relevante. Por outro lado, a presença de precipitados com pequenas quantidades de Zn, Mg e Si parece ter influenciado mais na precipitação de óxido de Zr na AA7075 que a adição de precipitados ricos em Cu para a liga AA6014, estudada por Sarfraz e equipe (SARFRAZ et al., 2014), o que também acaba evidenciando uma maior heterogeneidade no revestimento depositado sobre a AA7075 sem nenhum pré-tratamento (Figura 53).

Tabela 5 – Composições em massa (%) dos pontos de 1 a 5 marcados na Figura 54.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | Cu | Al |
|----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 18,52 | 10,80 | 5,10 | 5,44 | - | - | - | - | 60,14 |
| 2 | 38,60 | 18,37 | 10,58 | 1,95 | 0,89 | - | 1,06 | - | 28,54 |
| 3 | 20,29 | 16,21 | 10,56 | 4,18 | 0,77 | - | 0,46 | 1,48 | 46,06 |
| 4 | 12,87 | 16,70 | 7,41 | 5,35 | 0,75 | 9,85 | 0,65 | - | 46,42 |
| 5 | 12,98 | 9,91 | 3,47 | 4,73 | 1,35 | - | - | - | 67,57 |

O revestimento de conversão de Zr também foi depositado sobre a liga previamente preparada em soluções de NaOH (10 % por 2 min) e HNO₃ (30 % por 30 s) ambos à temperatura ambiente, cuja superfície obtida é mostrada na Figura 55. A morfologia encontrada foi semelhante à da liga que não havia passado por decapagem antes da imersão em H₂ZrF₆, porém com algumas regiões mais atacadas, principalmente onde havia precipitados de Si, conforme indicam as análises químicas feitas em partículas escuras como no ponto 4. Nessas regiões parece ter havido formação de óxido de Si antes da deposição do revestimento de conversão, uma vez que não foi aferida a presença de F, o que até então havia sido padrão para regiões onde havia ocorrido precipitação de óxido de Zr. Sobre precipitados contendo Zn e Mg em menores quantidades um alto teor de Zr foi detectado, juntamente ao F (ponto 3), nas mesmas quantidades já encontradas antes em pontos com precipitação de óxido de Zr, o que sugere que os íons F⁻ realmente desempenham um papel importante na deposição da camada de conversão de Zr,

concordando com a literatura (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a; LI; DESOUZA; SWAIN, 2013; LI; WHITMAN; SWAIN, 2015).

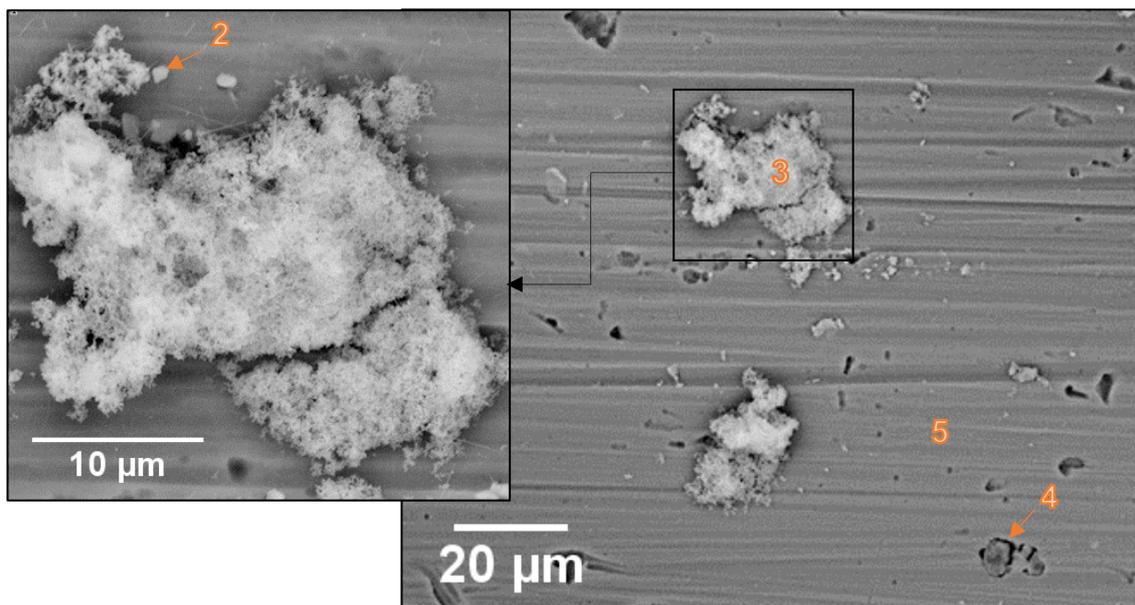


Figura 55 – Imagem de MEV da amostra decapada em NaOH (10 % por 2 min) e HNO₃ (30 % por 30 s), à temperatura ambiente, com o revestimento de conversão de Zr.

Tabela 6 - Composições em massa (%) das partículas 1 a 5 marcadas na Figura 55.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | Cu | Al |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|-------|----|-------|
| 1 | 5,35 | 5,85 | 1,84 | 5,77 | 1,76 | - | - | - | 79,43 |
| 2 | 8,69 | 7,10 | 6,04 | 3,54 | 1,25 | 5,84 | - | - | 67,53 |
| 3 | 35,87 | 16,79 | 8,50 | 3,27 | 0,73 | - | - | - | 34,84 |
| 4 | 6,09 | 23,79 | - | 3,36 | 0,99 | - | 25,56 | - | 36,75 |
| 5 | 4,39 | 4,80 | 1,89 | 5,80 | 2,04 | - | - | - | 81,08 |

Observou-se que após a decapagem completa, isto é, em NaOH (10 % por 2 min) e HNO₃ (30 % por 30 s), à temperatura ambiente, a camada de conversão se depositou preferencialmente sobre e ao redor de precipitados contendo Zn e Mg. Pequenas quantidades de Si, antes presentes junto ao Zn e Mg, foram provavelmente dissolvidas pelo HNO₃, pois não foi detectado Si em nenhum dos outros pontos que não o ponto 4, onde se formou óxido de Si. Sobre o ponto 2, um intermetálico contendo Fe, foi detectada menor quantidade de óxido de Zr, porém a maior quantidade detectada foi ao seu redor (ponto 3), corroborando com o que há na literatura sobre as partículas catódicas aumentarem a atividade da matriz de Al ao seu redor e, assim, a deposição da camada de conversão (ANDREATTA et al., 2007; GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015).

Esta preparação superficial foi considerada a mais adequada, visto que não apresentou trincas na superfície após a deposição do revestimento de conversão – o que pode aumentar a suscetibilidade à corrosão por facilitar a entrada de eletrólito – mantendo as quantidades de Zr próximas às observadas para a liga sem decapagem (Tabela 4).

6.3. Análises de diferentes preparações superficiais prévios à anodização

6.3.1. Decapagem intensa

O primeiro processo realizado foi a decapagem intensa (NaOH 10 % por 6 min a 70 °C e HNO₃ 30 % por 1 min à temperatura ambiente), visto que, entre todos os processos, seria o de maior praticidade – dispensando a etapa do lixamento e de cabines para jateamento – possibilitando a remoção dos riscos presentes nas amostras e a homogeneização da superfície utilizando apenas os dois processos de imersão simples descritos. Contudo, a superfície da liga AA7075 após esse procedimento sofreu um ataque excessivo, que criou uma morfologia de “crateras” (Figura 56 – b) e uma anodização insatisfatória. Pela imagem de topo com maior aumento, observa-se a presença da dissolução preferencial da matriz ao redor da partícula intermetálica de Al-Fe-Si e ataque intergranular (Figura 56 – c) e, pela imagem de seção transversal (Figura 56 – d), evidencia-se a formação de uma camada de óxido altamente irregular. Portanto, essa opção de preparação superficial foi descartada.

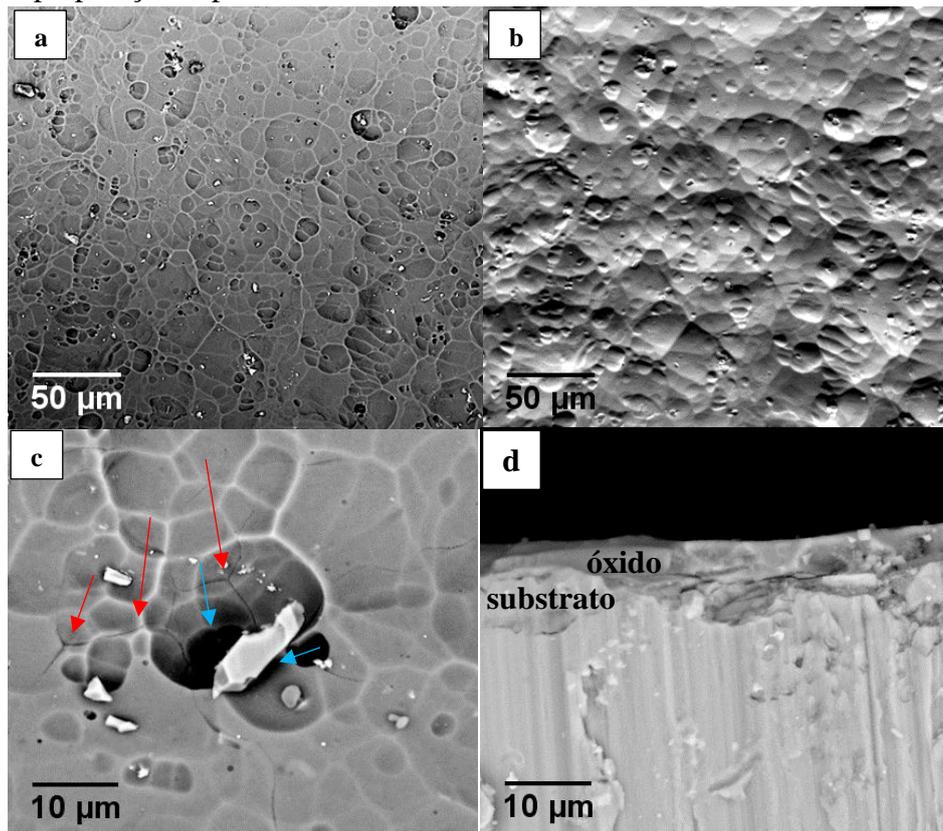


Figura 56 – Imagens de MEV da AA7075 preparada por decapagem intensa e anodizada em TSA, em dois modos diferentes de imagem: luz incidindo em todos os quadrantes (a) e sem um par de quadrantes, para mostrar a topografia da superfície (b); em maior aumento, onde as setas vermelhas apontam ataque intergranular e as azuis indicam o ataque preferencial ao redor de partículas intermetálicas (c) e a seção transversal (d).

6.3.2. Demais Processos de Preparação Superficial

A Figura 57 mostra as imagens de MEV de topo e das seções transversais de amostras anodizadas após os processos 2, 3 e 4, isto é: apenas desengraxada, jateada com microesferas de vidro em cabine de bancada e jateada com microesferas de aço inox em cabine industrial, respectivamente. A amostra apenas desengraxada apresentou uma camada de óxido uniforme após anodização, enquanto as amostras jateadas apresentaram espessuras menores e irregulares. A amostra jateada na cabine de bancada apresentou a menor e menos uniforme camada de óxido (Figura 57 – c, d), provavelmente devido ao baixo controle dos parâmetros do processo, ainda que tenha se tentado manter a mesma distância de aplicação. Já a amostra jateada na cabine industrial (Figura 57 – e, f) apresentou uma camada mais espessa e menos irregular, o que pode ser atribuído ao maior diâmetro do bico de aplicação, bem como a um maior controle do processo, por ter sido realizado por técnicos com maior experiência. A preparação por jateamento, apesar de dispensar o lixamento da superfície, não foi capaz de propiciar o crescimento de um óxido minimamente homogêneo sobre o substrato durante a anodização.

O processo 5 envolveu apenas lixamento seguido de desengraxe, após o qual se realizou a anodização em TSA. A camada de óxido obtida foi uniforme, porém, as ranhuras continuaram presentes nas superfícies (Figura 58 – a, b), indicando que a anodização não foi capaz de cobrir as imperfeições. O processo 6, isto é, decapagem em NaOH (10 % por 2 min) e HNO₃ (30 % por 30 s) à temperatura ambiente após lixamento e desengraxe, também apresentou uma camada uniforme, com espessura ligeiramente menor que a encontrada sem a decapagem, além da presença de regiões com algumas “crateras” em sua superfície, lembrando a morfologia encontrada após a decapagem intensa, porém muito menos pronunciada (Figura 58 – c, d), o que já era esperado e já havia sido encontrado na literatura (SAENZ DE MIERA et al., 2010a, 2010b).

A Tabela 7 reúne os valores das espessuras de óxidos encontradas em função da preparação superficial realizada, bem como os respectivos desvios padrão ao longo do filme – foram realizadas 5 medidas em 5000 vezes de aumento para cada amostra. Como é possível observar pelas micrografias e pelos valores obtidos, o processo que permitiu a formação de um óxido com maior uniformidade foi o processo 6 – lixamento, desengraxe e decapagem em NaOH 10% por 2 min e HNO₃ 30% por 30 s à temperatura ambiente. Além disso, pelas imagens de topo, pôde-se perceber que a superfície da amostra que passou pela decapagem (Figura 55 – c) apresentou um óxido com uma porosidade mais

visível que as demais, o que se considerou mais interessante admitindo a possibilidade de uma posterior ancoragem das partículas nanométricas do óxido de Zr. Essa foi, portanto, a preparação superficial adotada como padrão para os demais passos do trabalho.

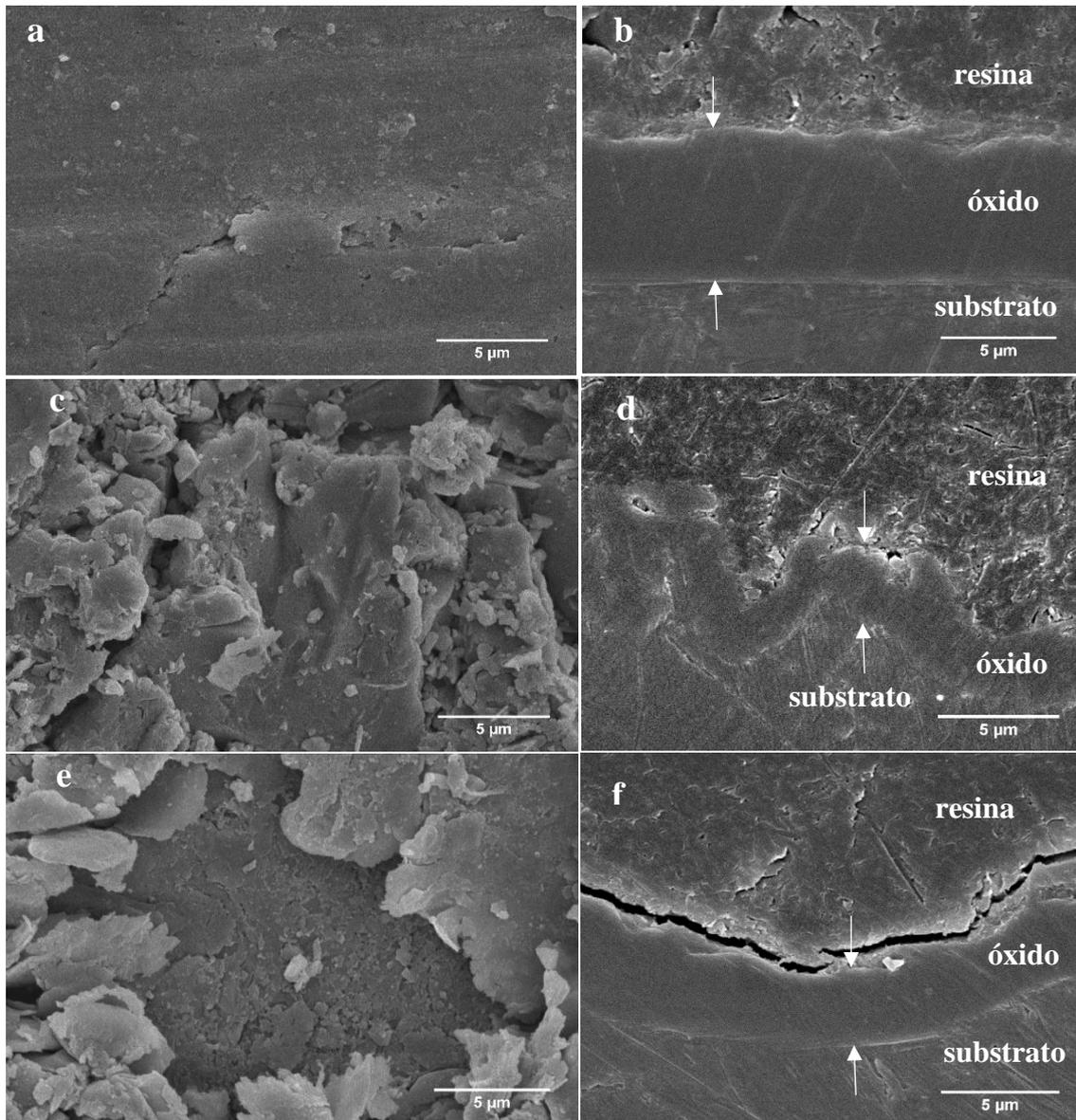


Figura 57 – Micrografias de topo (a, c, e) e de seção transversal (b, d, f) de amostras da liga AA7075 após anodização em TSA: apenas desengraxada (Processo 2) (a-b), jateada com microesferas de vidro (Processo 3) (c-d) e jateada com microesferas de aço inox (Processo 4) (e-f).

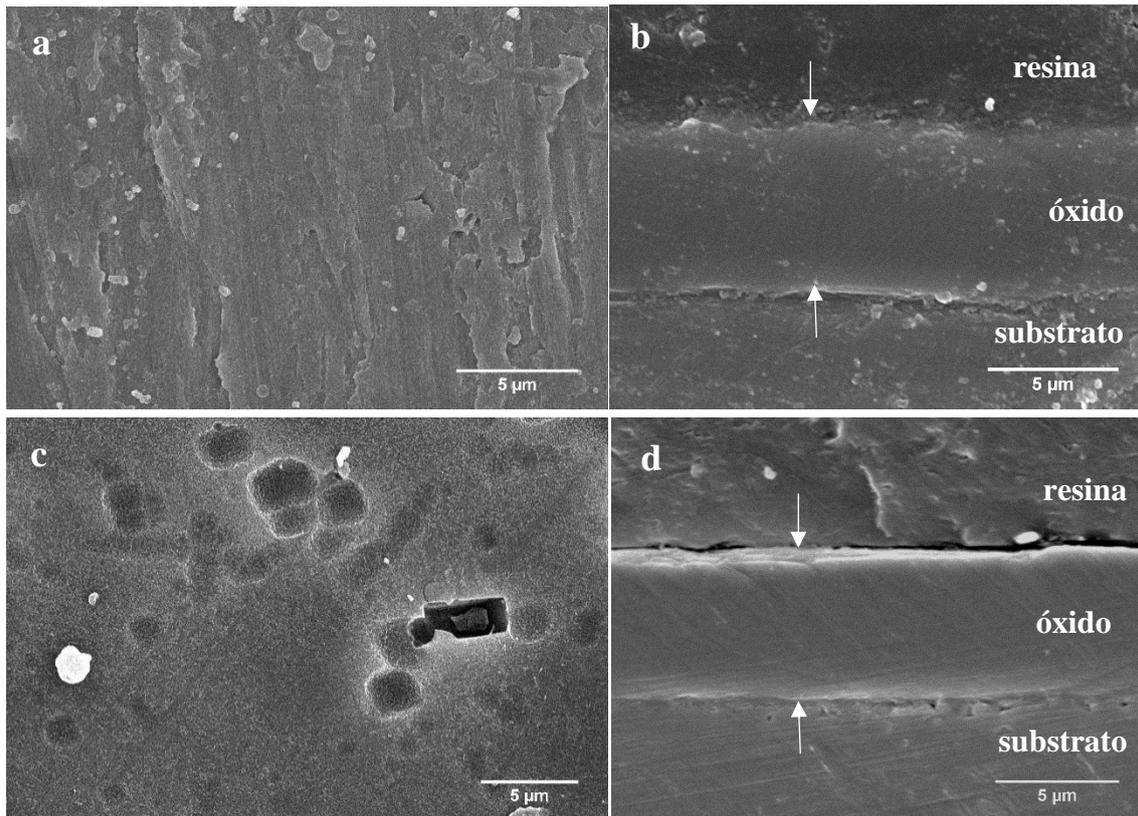


Figura 58 – Imagens de MEV das seções transversais da AA7075 anodizada após lixamento seguido de: apenas desengraxe (Processo 5) (a) e desengraxe seguido de decapagem em NaOH 10 % por 2 min e HNO₃ 30 % por 30 s à temperatura ambiente (Processo 6) (b).

Tabela 7 - Espessuras das camadas de óxido da AA7075 anodizada em TSA após diferentes preparações superficiais

| Processo | Espessura Média (μm) | Desvio Padrão |
|----------|----------------------|---------------|
| 2 | 6,45 | 0,39 |
| 3 | 2,34 | 0,71 |
| 4 | 3,62 | 0,62 |
| 5 | 6,60 | 0,19 |
| 6 | 5,97 | 0,06 |

6.4. Curva de Anodização em Ácido Tartárico-Sulfúrico para a Liga AA7075-T6

Após a escolha da preparação superficial – lixamento, desengraxe e decapagem em NaOH 10% por 2 min e HNO₃ 30% por 30 s à temperatura ambiente – foi realizada a anodização da liga AA7075-T6 em ácido tartárico-sulfúrico a 1 A.dm⁻², representada pela curva da Figura 59. Foi realizada anodização galvanostática por ser a mais indicada para a produção de filmes de óxido com maior uniformidade sobre ligas de composição complexa, como é o caso da que foi utilizada neste trabalho (RUNGE, 2018). Pode-se observar pelo detalhe (Figura 59 – b) que o potencial alcançou 23,7 V em aproximadamente 20 s, que foi o ponto máximo. Esta etapa é atribuída à dissolução inicial do óxido barreira do alumínio e à nucleação dos poros. Após uma queda típica, o potencial se estabilizou em 21,3 V ± 0,3, o que corresponde ao crescimento dos poros, por um processo de formação e dissolução da camada de óxido. Estes resultados estão próximos ao que foi encontrado por Teng-Shih (TENG-SHIH SHIH, 2015) para a anodização sulfúrica da liga AA7075 (Figura 15).

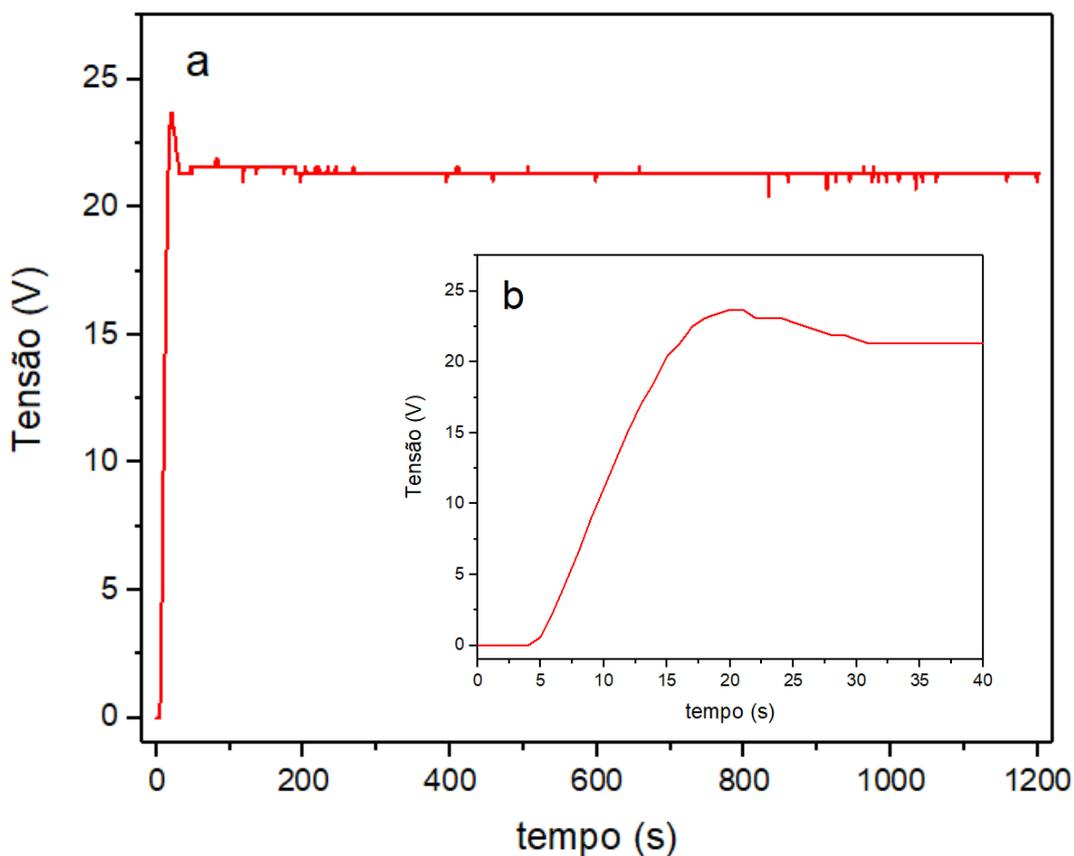


Figura 59 – Transiente de tensão durante a anodização galvanostática, com aplicação de 1 A.dm⁻², em TSA, da liga AA7075 após 20 min (a) e até os 40 s iniciais (b).

6.5. Caracterização Morfológica das Amostras Anodizadas e Pós-Tratadas

As imagens de topo de MEV da AA7075 anodizada em TSA revelaram um óxido heterogêneo, com porosidade irregular (Figura 60), semelhante ao que encontraram Garcia-Rubio e equipe (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a) para a liga AA2024 anodizada em TSA. A resolução da técnica não foi suficiente para medir os diâmetros dos poros, contudo, é possível perceber que as amostras anodizadas tratadas com ácido hexafluorozircônico não foram drasticamente modificadas (Figura 60 – c, d), apenas uma porosidade ligeiramente mais grosseira foi observada (Figura 61 – b), o que se aproxima do que foi encontrado por Garcia-Rubio e equipe (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a) para a AA2024 anodizada em TSA e pós-tratada com Alodine® 1200 – revestimento de conversão à base de Cr(VI). Além disso, regiões com precipitados claros foram observados e posteriormente identificados como o revestimento de conversão sobre os precipitados da liga. Já para a amostra que passou por selagem hidrotérmica, uma considerável alteração morfológica foi observada, mostrando cristais típicos em formato de "pétala" em toda a superfície (Figura 60 – b), o que indica uma selagem bem sucedida (BOISIER et al., 2008).

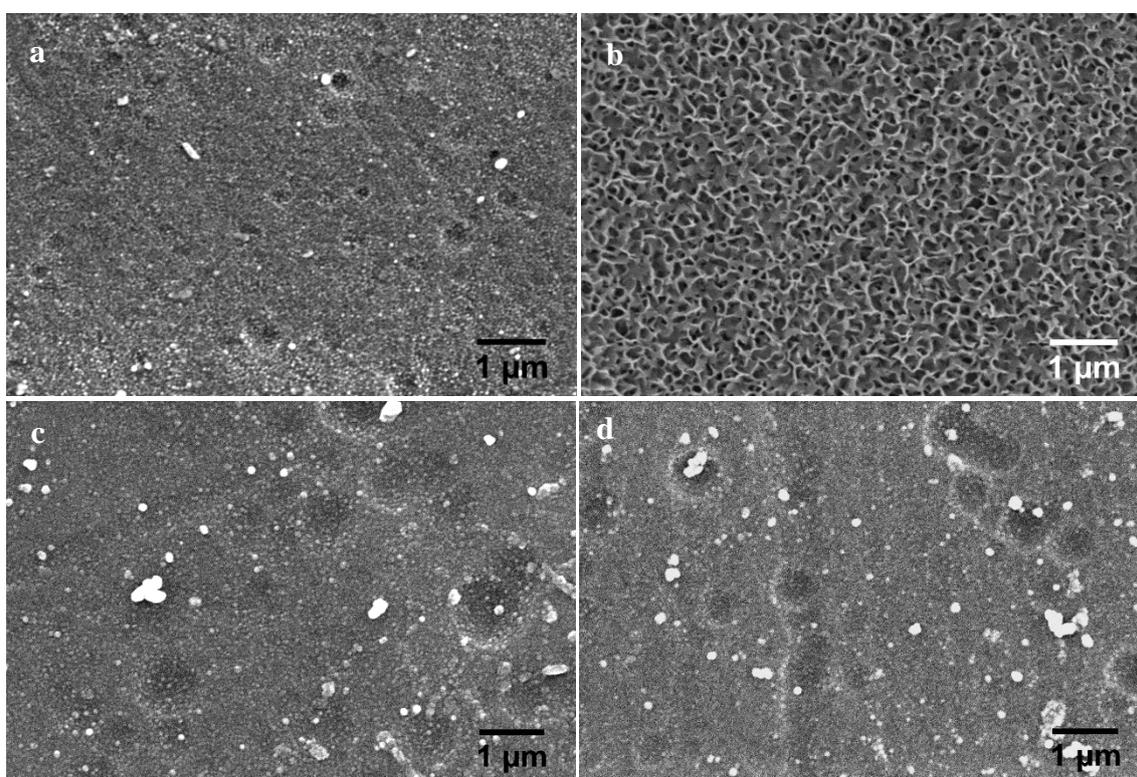


Figura 60 – Micrografias de MEV das superfícies da liga AA7075 anodizadas em TSA sem selagem (a), após selagem térmica (b) e após imersão em solução de H₂ZrF₆ 1% com pH 3 (c) e 3.5 (d).

Conforme foi possível avaliar pelas análises químicas de EDS, todas as amostras da AA7075 anodizada em TSA apresentaram conteúdo de oxigênio, o que era esperado devido à formação de alumina. As amostras também apresentaram certa quantidade de enxofre remanescente, incorporada do banho de anodização. Foi possível aferir a presença de Zr nas amostras tratadas com H_2ZrF_6 . As Figuras 59 a 63 e as Tabelas 8 a 11 apresentam as regiões analisadas e suas respectivas composições em massa.

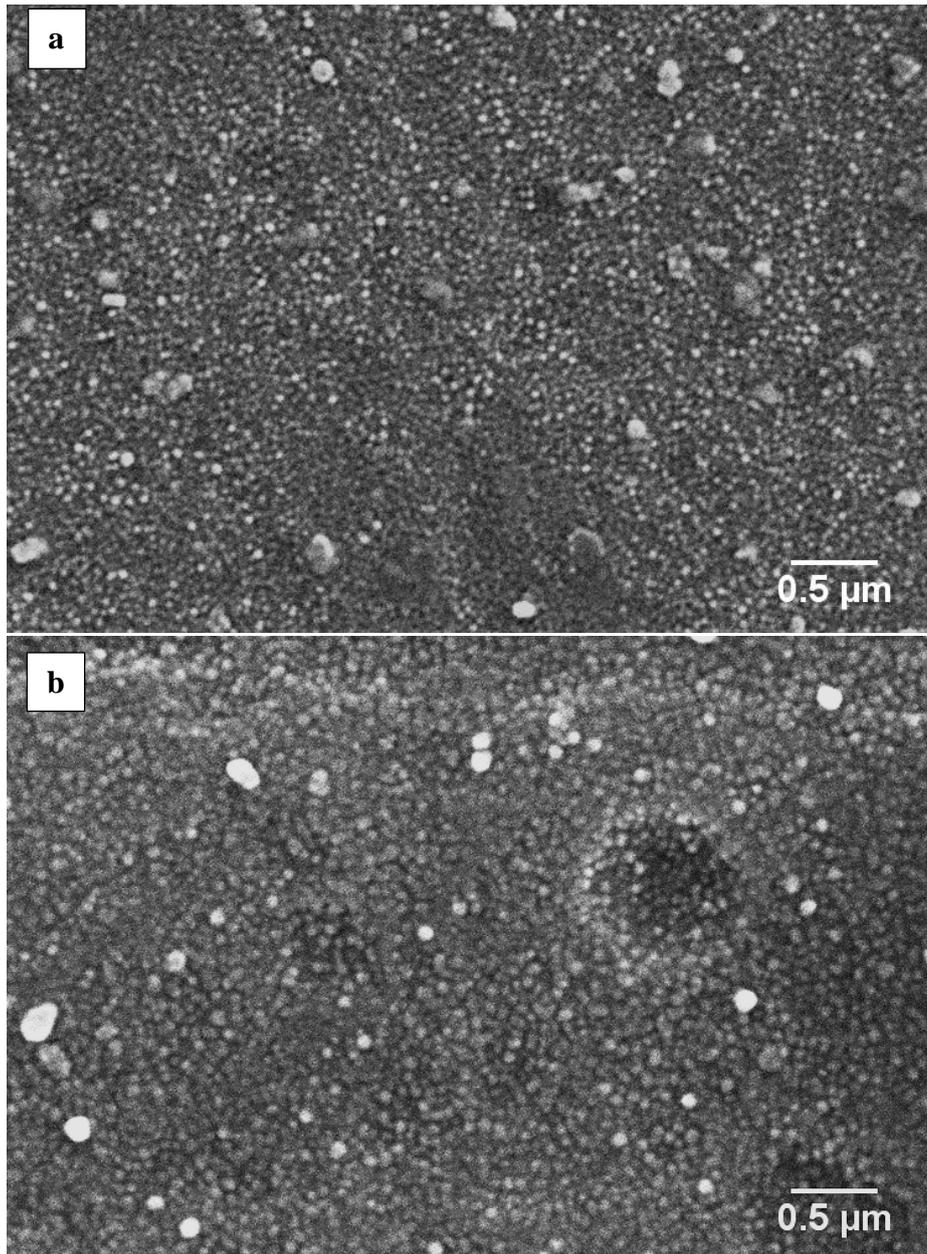


Figura 61 – Micrografias de MEV em maior aumento da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a) e após imersão em solução de H_2ZrF_6 1% com pH 3.

Segundo o que foi apresentado no capítulo 5.2 deste trabalho, bem como o que havia sido reportado em trabalhos anteriores (ANDREATTA et al., 2007; GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; SANTA COLOMA et al., 2015; SARFRAZ et al., 2014), revestimentos de conversão tendem a precipitar preferencialmente sobre e ao redor de partículas intermetálicas em detrimento à matriz de alumínio. Isso ocorre devido a comportamento catódico desempenhado pela maioria dos intermetálicos, que os transforma em sítios adequados para reações catódicas, aumentando o pH local nessas regiões e permitindo maior deposição de revestimento de conversão de Zr. O mesmo fenômeno ocorreu após a imersão em ácido hexafluorozircônico das amostras da liga AA7075 anodizada. Adicionalmente, mais precipitados e com tamanhos ligeiramente maiores foram visíveis em toda a superfície tratada com H_2ZrF_6 (Figura 61 – b), o que condiz com a precipitação do óxido de Zr sobre e ao redor das partículas catódicas que não foram anodizadas e que, segundo as análises químicas (Tabela 8), se mantiveram sobre a superfície.

É possível observar essa variação comparando os resultados da análise química em diferentes pontos da amostra apenas anodizada em relação às amostras que passaram pela imersão em H_2ZrF_6 . A Figura 62 mostra uma região onde foram realizadas as análises de EDS para a liga anodizada sem selagem. Não se consegue observar a porosidade ao MEV, porém é possível a distinção de regiões com ou sem precipitados, o que é suficiente para a análise química. O ponto 1 corresponde à análise que abrange toda a região da imagem, realizada por varredura. Não foi detectada a presença de Zr ou F.

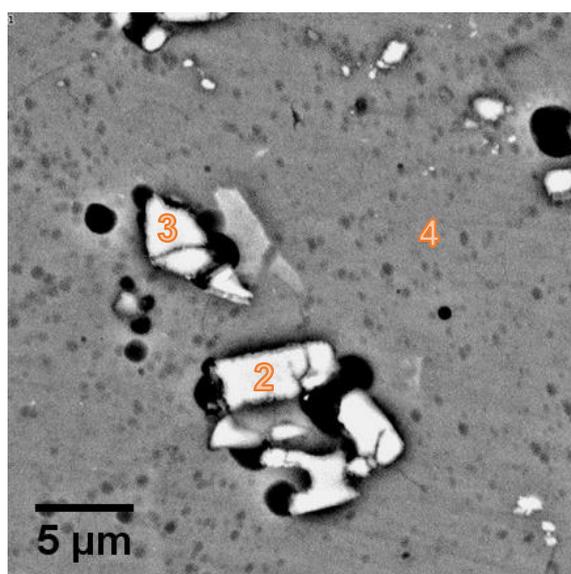


Figura 62 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem, indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS.

Tabela 8 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 ao 4 da Figura 62.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | S | Al |
|---|----|-------|---|------|------|-------|------|------|-------|
| 1 | - | 49,64 | - | 2,31 | 0,38 | - | - | 3,28 | 44,39 |
| 2 | - | 40,63 | - | 1,09 | - | 10,29 | 2,24 | 1,79 | 43,96 |
| 3 | - | 43,01 | - | 1,09 | - | 7,40 | 1,92 | 2,33 | 44,26 |
| 4 | - | 49,15 | - | 3,16 | 0,53 | - | - | 3,45 | 43,71 |

A solução de H_2ZrF_6 de concentração 1 % teve seu pH variado de 2,5 a 4. Alguns autores reportaram bons resultados para outras ligas de Al com soluções semelhantes e valores de pH mais altos (GOLRU; ATTAR; RAMEZANZADEH, 2015; SANTA COLOMA et al., 2015). Porém, soluções de concentrações de 0,5% a 1 % de H_2ZrF_6 em pH mais alto que 4 ficaram saturadas, causando a precipitação do óxido antes da solução entrar em contato com a amostra, variando sua concentração e prejudicando sua reprodutibilidade, além de gerarem desperdício de reagente. Concentrações menores de H_2ZrF_6 foram estudadas e os resultados eletroquímicos são apresentados no capítulo 5.7, porém análises de MEV para as mesmas devem ser realizadas em trabalhos futuros. A Figura 63 apresenta uma região da liga AA7075 após anodização em TSA e imersão em H_2ZrF_6 1 % com pH 2,5 e a Tabela 9 apresenta as composições químicas da região e dos pontos indicados na Figura 63.

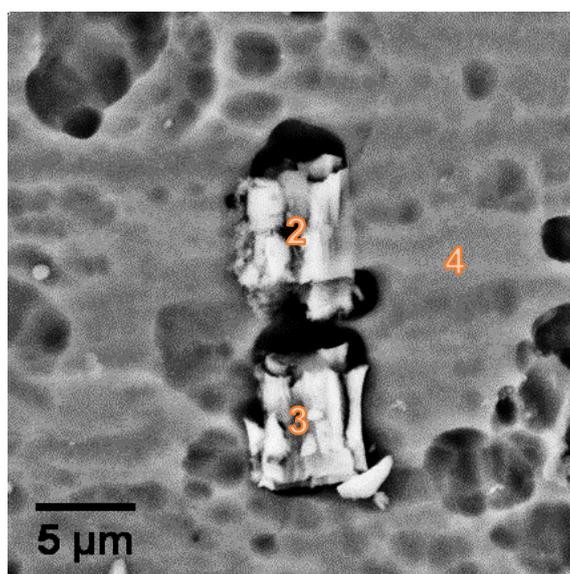


Figura 63 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersa em solução de H_2ZrF_6 de pH 2,5, indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS.

Tabela 9 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 ao 4 da Figura 63.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | S | Al |
|----------|-------|-------|------|------|----|------|------|------|-------|
| 1 | 6,38 | 47,59 | 2,28 | 3,60 | - | - | - | 2,71 | 37,43 |
| 2 | 20,66 | 43,30 | 4,32 | 1,27 | - | 6,12 | 0,19 | 1,57 | 22,58 |
| 3 | 23,55 | 41,98 | 1,15 | 2,12 | - | 5,65 | - | 1,70 | 23,85 |
| 4 | 5,15 | 44,69 | 1,60 | 3,78 | - | - | - | 3,20 | 41,59 |

Embora 2,5 seja um pH considerado baixo para a precipitação de camadas de conversão, foi possível detectar quantidades significativas de Zr sobre a superfície da liga AA7075 anodizada após o tratamento com H_2ZrF_6 nessa condição. Contudo, as zonas livres de precipitados parecem ter sido atacadas pela solução mais ácida, mostrando uma morfologia de crateras mais pronunciada. As regiões com intermetálicos de Al-Fe-Si (pontos 2 e 3) mostraram um teor de Zr de 3 a 4 vezes maior que em regiões da camada de óxido livres de intermetálicos. A Figura 64 mostra superfícies da liga AA7075 anodizada em TSA e tratada com soluções de ácido hexafluorozircônico com pH 3,0 e 3,5, enquanto as Tabelas 10 e 11 trazem suas composições.

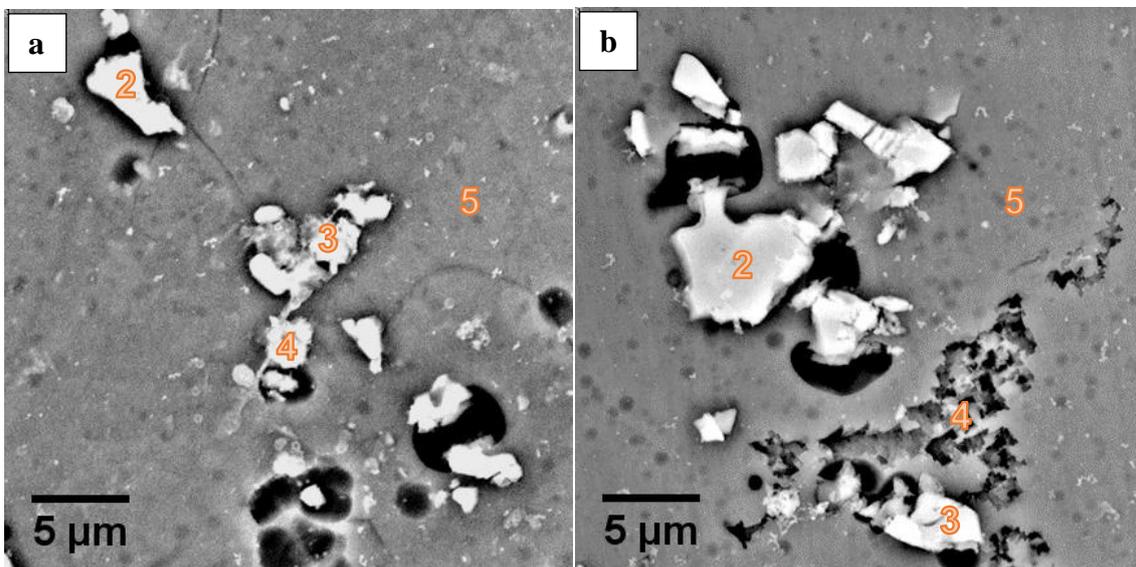


Figura 64 – Micrografias ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersas em solução de H_2ZrF_6 1% com pH 3 (a) e 3.5 (b), indicando os pontos onde foram feitas análises de EDS.

Tabela 10 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 5 da Figura 64-a

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | S | Al |
|----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 6.34 | 42.27 | 2.17 | 3.91 | 0.27 | - | - | 3.16 | 41.89 |
| 2 | 12.86 | 31.15 | 6.11 | 1.97 | - | 7.75 | 1.88 | 1.53 | 36.75 |
| 3 | 17.07 | 34.20 | 3.40 | 2.89 | - | 2.27 | 0.85 | 2.49 | 36.83 |
| 4 | 6.48 | 26.08 | 6.33 | 2.36 | 0.29 | 9.13 | 1.48 | 1.90 | 45.95 |
| 5 | 4.61 | 44.23 | - | 4.52 | - | - | - | 3.42 | 43.21 |

Tabela 11 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 5 da Figura 64-b

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | S | Al |
|----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 9.38 | 42.56 | 2.46 | 4.04 | - | - | - | 2.71 | 38.85 |
| 2 | 21.39 | 32.88 | 5.73 | 2.08 | - | 6.71 | 1.23 | 1.56 | 28.42 |
| 3 | 20.60 | 38.94 | 10.52 | 2.37 | - | 2.15 | 1.20 | 1.64 | 22.59 |
| 4 | 12.72 | 37.83 | 3.73 | 4.22 | - | - | - | 2.21 | 39.28 |
| 5 | 6.68 | 43.13 | - | 3.15 | 0.59 | - | - | 3.24 | 43.22 |

A solução de H_2ZrF_6 com pH 3,5 parece ter promovido uma precipitação mais efetiva do óxido de Zr, segundo os teores obtidos para os elementos Zr e O, tanto dos pontos sobre os intermetálicos (pontos 2 e 3 de ambas amostras) quanto os da camada de óxido (ponto 5 de ambas amostras). Zonas aparentemente mais atacadas do óxido foram visíveis para a amostra submetida à solução de pH 3,5 (ponto 4), porém a análise de EDS não aferiu menor quantidade de O, Al ou Zn, nem mesmo maior quantidade de F, cujo ânion é o mais agressivo e responsável pelo ataque que ocorre antes da deposição da camada de conversão. Essa morfologia não parece estar relacionada ao mecanismo de deposição do óxido de Zr e se deve, provavelmente, a uma má formação do óxido durante a anodização, ou até mesmo posterior deterioração, uma vez que foi encontrada em amostras sem selagem, como mostra a Figura 65.

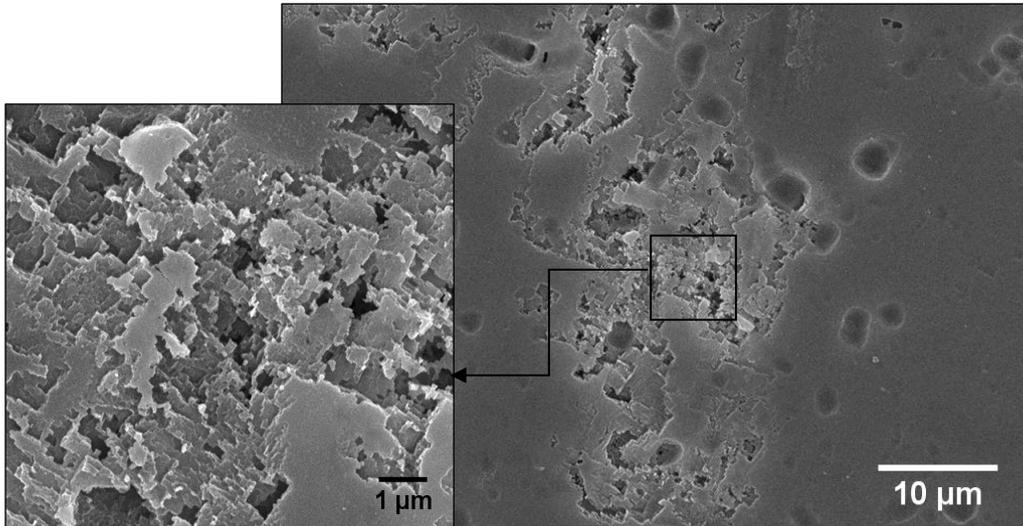


Figura 65 – Região heterogênea do óxido da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem.

Após imersão em banho de H_2ZrF_6 1 % com pH 4, a liga AA7075 anodizada apresentou morfologia e composição presentes na Figura 66 e Tabela 12, respectivamente. Assim como nas demais amostras, pela presença de Zr é possível inferir que houve a precipitação de óxido de Zr. Contudo, a menor quantidade de Zr e F presentes nas regiões sobre intermetálicos (pontos 2 e 3) e a ausência de F na região sem intermetálicos (ponto 4) indicam que tanto o ataque inicial pelos íons F^- quanto a deposição do óxido nanométrico de Zr foram menos expressivos. A razão entre o teor de Zr nas regiões com e sem intermetálicos para as amostras anodizadas foi de no máximo 4,6 – para a tratada com solução de pH 2,5 –, enquanto para as amostras não anodizadas essa razão máxima havia sido de 9,4 – para a liga apenas lixada e desengraxada com o revestimento de conversão – o que sugere que a camada anodizada é uma superfície mais propícia a receber o óxido nanométrico de Zr para a formação de uma camada mais homogênea.

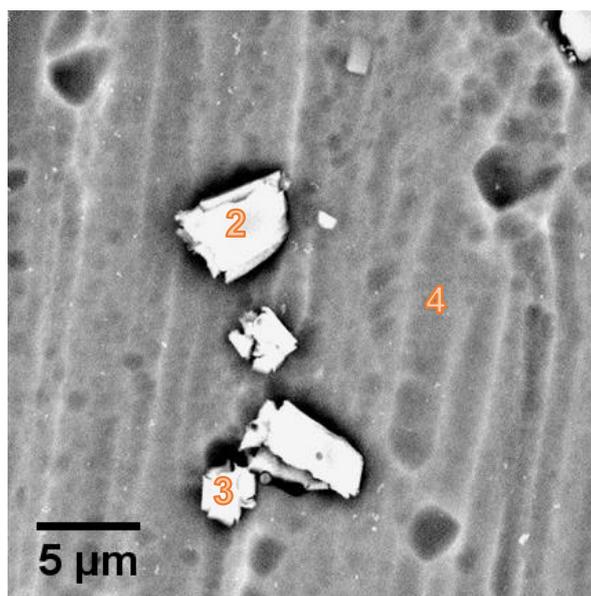


Figura 66 – Micrografia ao MEV da liga AA7075 anodizada em TSA e imersa em solução de H_2ZrF_6 1% com pH 4.

Tabela 12 - Composições em massa (%) da região (1) e dos pontos 2 a 4 da Figura 66.

| | Zr | O | F | Zn | Mg | Fe | Si | S | Al |
|----------|-------|-------|------|------|----|------|----|------|-------|
| 1 | 6,29 | 47,81 | - | 3,05 | - | - | - | 3,03 | 39,81 |
| 2 | 13,55 | 47,01 | 3,35 | 1,00 | - | 4,42 | - | 2,09 | 28,57 |
| 3 | 11,00 | 42,69 | 4,14 | 1,76 | - | 5,80 | - | 1,98 | 32,64 |
| 4 | 5,21 | 47,28 | - | 2,24 | - | - | - | 3,42 | 41,86 |

Pode-se considerar que houve uma influência do pH da solução de H_2ZrF_6 na precipitação do revestimento de conversão de Zr, evidenciado pelas morfologias e composições químicas das amostras submetidas às diferentes condições. A solução de pH 2,5, apesar de ter apresentado teores compatíveis com a formação da camada de conversão de Zr, mostrou também uma morfologia que caracteriza que houve um ataque mais intenso à matriz de Al para que houvesse essa precipitação. A solução de pH 4 parece ter promovido uma formação menos eficaz do revestimento de conversão de Zr, uma vez que os valores de Zr encontrados foram menores em relação às demais condições de pH. Já para as amostras tratadas com solução com valores de pH intermediários – 3,0 e 3,5 – apresentaram uma precipitação eficiente sem a presença de um ataque mais intenso, o que indica que essa é possivelmente a condição ideal para a utilização da solução de H_2ZrF_6 na concentração de 1 % sobre a camada anodizada da liga AA7075.

Pelas imagens de MEV da seção transversal da liga AA7075 anodizada com o revestimento nanométrico de Zr não foi possível observar um aumento na espessura sobre a camada de óxido porosa, conforme é mostrado na Figura 67. Devido à heterogeneidade observada nas imagens de topo das amostras, não era esperado que um filme com espessura mensurável fosse formado. Pode-se sugerir, considerando as dimensões do óxido de Zr e dos poros da camada de óxido formada em TSA, que as partículas nanométricas que não precipitaram sobre os intermetálicos da liga foram capazes de penetrar nas cavidades da estrutura porosa do filme anodizado. Tal hipótese será melhor avaliada através de impedância eletroquímica no capítulo seguinte. A micrografia por MEV da seção transversal da liga após anodização e selagem hidrotérmica também não mostrou aumento na espessura do filme em relação à amostra sem selagem, indicando que a alumina hidratada formada durante o processo de selagem, assim como o que foi sugerido para o óxido de Zr, se encontra dentro dos poros.

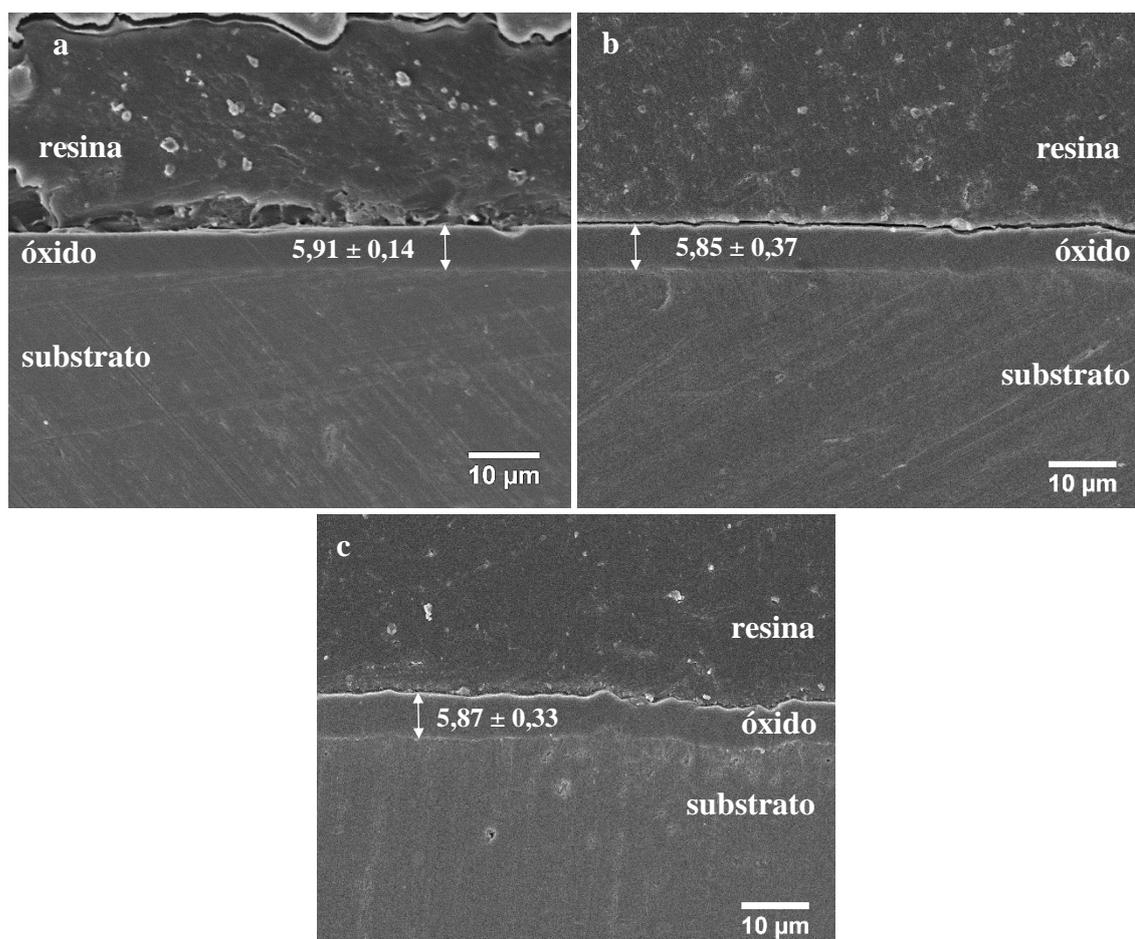


Figura 67 – Imagens de MEV das seções transversais de amostras da AA7075 anodizadas em TSA: sem selagem (a), tratadas com H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 (b) e selada hidrotérmicamente (c), com seus respectivos valores de espessura e desvios padrão.

6.6. Análises de Ângulo de Contato

Pelas análises de ângulo de contato para os diferentes sistemas de proteção à AA7075 foi possível observar diferentes propriedades superficiais para cada uma delas. Tratamentos de modificação química da superfície para aumento do ângulo de contato de ligas de alumínio foram realizados por Liu e equipe (LIU et al., 2010) sobre camadas anodizadas, porém não envolvendo revestimento de conversão de Zr, e por Arun e equipe (T. et al., 2018), que utilizaram revestimentos nanocompósitos contendo ZrO_2 sobre a AA7075, porém sem anodização. Após a anodização em ácido tartárico-sulfúrico uma superfície hidrofílica foi verificada, o que é coerente com a literatura (LI et al., 2015).

Para as amostras anodizadas e pós-tratadas com H_2ZrF_6 , uma menor molhabilidade foi verificada, indicando que o óxido de Zr causa uma mudança nas propriedades de superfície da camada anodizada da AA7075, tornando-a hidrofóbica, ou seja, com ângulo de contato maior que 90° . Esta mudança nas propriedades superficiais parece ser independente tanto da concentração, quanto do pH da solução de ácido hexafluorozircônico, uma vez que os ângulos encontrados foram muito próximos. Tal resultado indica que as diferenças morfológicas observadas no capítulo anterior entre amostras anodizadas tratadas com soluções de H_2ZrF_6 de diferentes valores de pH não foi suficiente para alterar as propriedades físicas de sua superfície. A superfície anodizada que passou por selagem térmica apresentou maior ângulo de contato em relação à que não foi selada, porém menor ângulo em relação às tratadas pelo H_2ZrF_6 , o que sugere que o mecanismo de hidratação e precipitação de hidróxido de alumina dentro e acima da camada anodizada durante o processo de selagem hidrotérmica não é capaz de modificar a hidrofobicidade da superfície tanto quanto o revestimento de conversão de Zr. Tal modificação superficial atingida através do tratamento com H_2ZrF_6 pode ser atribuída à escala nanométrica do óxido de Zr que precipita sobre a camada anódica, eventualmente penetrando nos poros.

Também foram analisadas superfícies da liga AA7075 sem nenhum tratamento, denominada “branco”, e tratada com ácido hexafluorozircônico 1 % e pH 3.5, que foi o melhor sistema segundo análises morfológicas, para comparação e identificação do efeito do óxido de Zr diretamente sobre a liga. A Figura 68 compara em um gráfico os ângulos de contato obtidos e a Figura 69 traz as imagens das gotas sobre cada uma das superfícies avaliadas. Foi observado um aumento no ângulo de contato após o tratamento (Figura 69 – h), porém esse efeito foi menos pronunciado que o causado pelo mesmo tratamento

sobre a camada anodizada (Figura 69 – g). Além disso, as amostras não anodizadas apresentaram maior dispersão nos resultados, evidenciando uma maior heterogeneidade do revestimento, o que era esperado conforme resultados de MEV mostrados no capítulo anterior. Esse ensaio corrobora com as análises de microscopia apresentadas nos capítulos anteriores, indicando que o substrato anodizado possibilita a deposição mais eficaz e uniforme do óxido de Zr através de imersão em H_2ZrF_6 em comparação à superfície sem anodização.

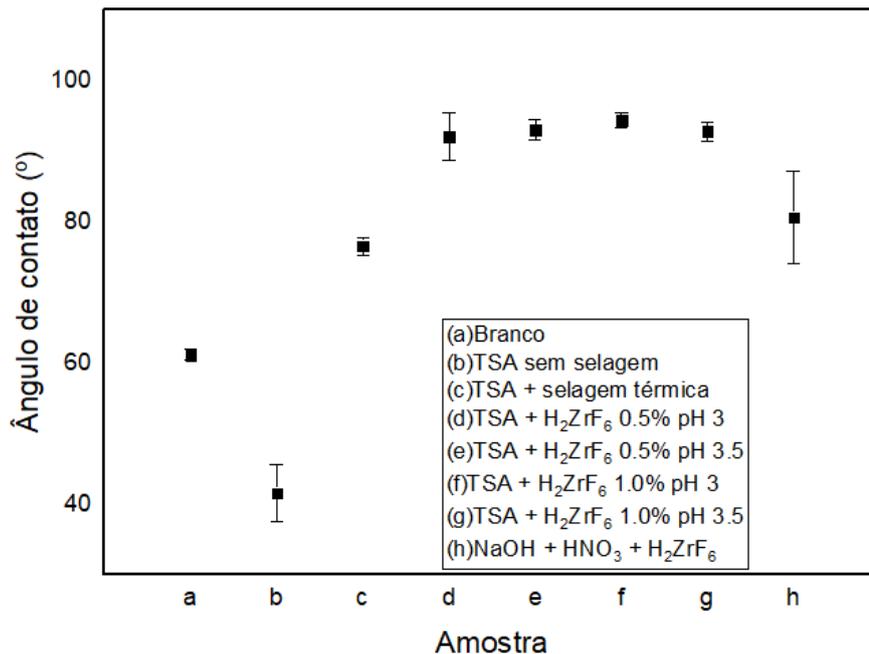


Figura 68 – Comparação dos ângulos de contato encontrados para as diferentes superfícies da AA7075.

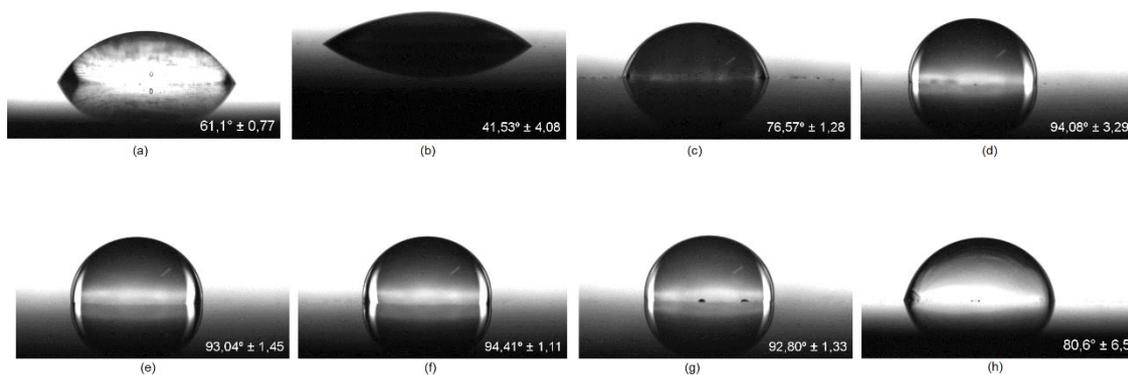


Figura 69 – Imagens de gota séssil obtidas sobre as superfícies da liga AA7075 somente lixada (a), anodizada em TSA sem selagem (b), anodizada em TSA com selagem térmica (c), anodizadas em TSA e tratadas com solução de H_2ZrF_6 (d-g): 0,5 % com pH 3 (d), 0,5 % com pH 3,5 (e), 1 % com pH 3 (f), 1 % com pH 3,5 (g), e somente decapada em NaOH e HNO_3 e tratada com H_2ZrF_6 1 % pH 3,5 (h), com seus respectivos valores de ângulo de contato e desvios padrão.

6.7. Caracterização da Camada de Óxido e do Revestimento de Conversão de Zr por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por EIE após 1 hora de imersão em NaCl para amostras da AA7075-T6 anodizadas em TSA e cobertas pelo óxido de Zr nanométrico exibiram um comportamento característico de amostras seladas, ou seja, duas constantes de tempo separadas, indicando a atuação de dois mecanismos de proteção distintos (DOMINGUES et al., 2003; HITZIG et al., 1984). Altas frequências são relacionadas à camada mais externa, que seriam as bordas dos poros e o que eventualmente possa cobri-las, enquanto baixas frequências são atribuídas à camada de barreira e sua interface com o substrato. Médias frequências são frequentemente relacionadas à região de dentro dos poros (BOISIER et al., 2008; CAPELOSSI et al., 2014; GUADAGNIN, 2017; LOPEZ et al., 1997). O presente capítulo foi subdividido a fim de apresentar os resultados de modo que se compreenda claramente a influência de cada parâmetro da solução de H_2ZrF_6 na resistência à corrosão da liga AA7075 anodizada em TSA, além da comparação em relação à selagem hidrotérmica e à não selagem.

6.7.1. Comparação entre os sistemas sem selagem, selagem hidrotérmica e pós-tratamento com H_2ZrF_6 sobre a liga AA7075 anodizada

A Figura 70 mostra a evolução das curvas de impedância durante o período de 24 dias de imersão em NaCl 0,5 M. Visto que a selagem hidrotérmica (Figura 70 – c, d) promove aumento da resistência à corrosão pela precipitação de alumina hidratada dentro dos poros, a presença de uma inflexão nas curvas de módulo de impedância e de um vale separando as duas constantes de tempo nas curvas de ângulo de fase em médias frequências mostraram concordância com a literatura (HAO; CHENG, 2000; HOAR; WOOD, 1962; LÓPEZ et al., 2006). Este sistema apresentou dois fenômenos distintos, porém um menor ângulo de fase em altas frequências, indicando uma selagem incompleta dos poros. Tal comportamento corrobora com os resultados de ângulo de contato, que revelaram uma superfície hidrofílica, ou seja, que permite a penetração de líquido em sua porosidade remanescente.

As curvas de impedância para a liga anodizada pós-tratada com soluções de H_2ZrF_6 (Figura 71 – c, d) apresentaram um comportamento eletroquímico análogo ao da selagem hidrotérmica, isto é, duas constantes de tempo separadas por um vale em médias

frequências, porém com ligeiros deslocamentos de frequência e com maior ângulo de fase em altas frequências em relação à selagem hidrotérmica, o que caracteriza uma proteção mais efetiva da camada porosa. Além disso, também foi realizada a comparação à liga anodizada sem selagem (Figura 70 – a, b), que apresentou duas constantes de tempo sobrepostas, resultando no que parece ser uma constante de tempo única e larga, sem nenhuma inflexão nas curvas de módulo como ocorreu para os demais sistemas. Esse comportamento está de acordo com a literatura para ligas anodizadas em TSA sem selagem, ou seja, é relacionado ao óxido obtido pela anodização tartárico-sulfúrica (CAPELOSSI et al., 2014; COSTENARO et al., 2017; GARCÍA-RUBIO et al., 2009a, 2009b).

Foi evidenciada uma perda mais pronunciada da resistência em baixas frequências para a anodização sem selagem (Figura 70 – a, b). Além disso, após períodos mais longos de imersão, percebe-se um aumento dos valores de impedância em frequências mais altas, característico da presença de produto de corrosão provocado por pites. A selagem hidrotérmica (Figura 70 – c, d), apesar do melhor desempenho anticorrosivo, demonstrou uma alta variação do módulo de impedância e dos ângulos de fase, principalmente em baixas e médias frequências, com o aumento do tempo de imersão em NaCl 0,5 M. Já para a anodização seguida de imersão em H_2ZrF_6 (Figura 70 – e, f), foram observadas menores quedas nos valores de resistência em baixas e médias frequências, o que indica uma maior durabilidade da proteção promovida pelo óxido de Zr sobre a camada anodizada.

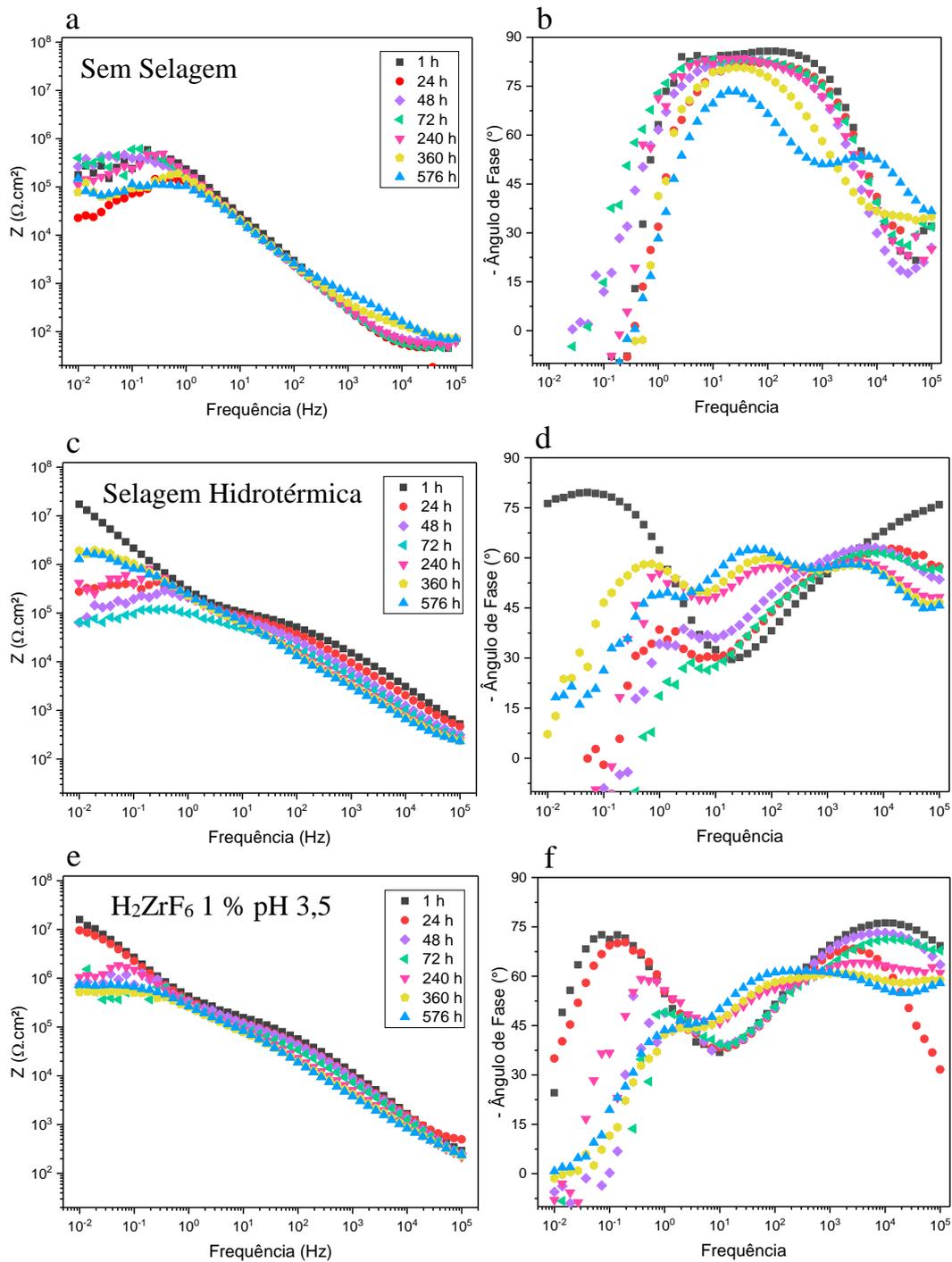


Figura 70 – Diagramas de Bode após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5 M para a liga AA7075-T6 anodizada em TSA sem selagem (a-b), após selagem hidrotérmica (c-d) e após imersão em H_2ZrF_6 1 % com pH 3,5.

6.7.2. Influência do pH da solução de H_2ZrF_6

Foi observada a influência do pH das soluções de H_2ZrF_6 de cada uma das 3 concentrações avaliadas sobre o comportamento eletroquímico da AA7075 anodizada. As amostras que passaram por imersão em solução de 1 % e pH 2,5 apresentaram os menores módulos de impedância em baixas frequências após 1 h de imersão em NaCl, inclusive menores que os observados para amostras não seladas. Esse comportamento pode ser atribuído ao ataque intenso ao fundo dos poros, uma vez que a solução mais ácida é mais agressiva ao óxido de alumínio, bem como ao substrato. Mesmo assim, conforme havia sido verificado por MEV e EDS (capítulo 5.4), houve a precipitação de óxido de Zr. Assim, um aumento na resistência em frequências médias foi observado até o período de 1 hora de imersão em NaCl, após o qual começou a decair, indicando uma deterioração rápida da resistência associada ao óxido de Zr dentro e acima dos poros, bem como da camada de barreira.

As amostras tratadas em soluções de concentração 1 % e pH 4,0 (Figura 71) apresentaram um fenômeno em altas frequências bem definido, no entanto, o fenômeno em baixas frequências está em queda, o que implica a ausência de uma camada de barreira consistente entre a interface e o substrato. Tais comportamentos podem ser observados após 24 h de imersão em NaCl 0,5 M, onde já não se observa o fenômeno em baixas frequências para essa condição. Houve ainda maior redução em baixas frequências após 240 h, o que indica que uma camada de óxido de Zr menos durável foi formada nessa condição de solução de H_2ZrF_6 em relação às duas condições intermediárias de pH, o que permitiu maior deterioração da camada de barreira.

Amostras tratadas com soluções de H_2ZrF_6 de pH 3,0 e 3,5 apresentaram curvas típicas de camadas anodizadas bem protegidas, mesmo após longos tempos de imersão. Apesar dos comportamentos similares para essas duas condições de pH da solução de H_2ZrF_6 1% em diagramas de Bode obtidos após 1 hora de imersão em NaCl, a partir de 24 horas (Figura 71 – c, d, e, f), as amostras submetidas à solução de pH 3,0 mantiveram os valores de impedância em médias frequências, mas foram prejudicadas em baixas frequências. Enquanto isso, o sistema com pH 3,5 apresentou manutenção da resistência em baixas frequências e uma queda em frequências intermediárias. Portanto, sugere-se que a faixa de pH adequada à aplicação do revestimento nanométrico de Zr deve ser de 3,0 a 3,5.

Já para a concentração intermediária, ou seja, 0,5 % de H_2ZrF_6 (Figura 72), observou-se maiores valores de impedância em baixas e médias frequências com pH 3, que se manteve até 24 h de imersão em NaCl 0,5 M. Contudo, essa proteção adquirida se perdeu após tempos prolongados – acima de 10 dias – de imersão, demonstrando uma instabilidade do óxido de Zr sobre a camada anodizada da AA7075 nessas condições. Após 10 dias de imersão em NaCl, as amostras tratadas com H_2ZrF_6 de menores concentrações – 0,1 % e 0,5 % – apresentaram uma inflexão e um pico em altas frequências nas curvas de módulo e de ângulo de fase, respectivamente, que são atribuídos tipicamente à formação de pites e seu produto de corrosão.

Pôde-se observar que quanto menor a concentração de ácido hexafluorozircônico, menor foi a influência do pH na resistência à corrosão da liga anodizada. As amostras tratadas com a solução de concentração 0,1 % (Figura 73) apresentaram propriedades protetivas menos duráveis em meio salino, com um comportamento eletroquímico próximo ao observado para amostras não seladas já após 24 horas de imersão (Figura 73 – c, d) e, com o tempo, foram perdendo ainda mais essa capacidade protetiva (Figura 73 – e, f). As 3 condições de pH avaliadas apresentaram comportamento eletroquímico muito próximo. Pode-se considerar que não houve um valor de pH mais adequado para a utilização da solução de H_2ZrF_6 0,1% dentro da faixa estudada, como houve para as demais concentrações; ou seja, para essa concentração, considera-se que o pH não teve influência.

Após 240 horas de imersão em NaCl 0,5 M todos os sistemas com revestimento de óxido de Zr aparecem com 2 fenômenos acoplados, tornando-se semelhantes à amostra sem selagem, o que significa que após esse tempo de imersão a camada protetiva fica difusiva, permitindo a permeação do eletrólito. No entanto, é possível destacar o sistema H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 (Figura 71 – e, f), que ainda apresenta um fenômeno em baixas frequências, associado à adesão da interface do óxido ao substrato.

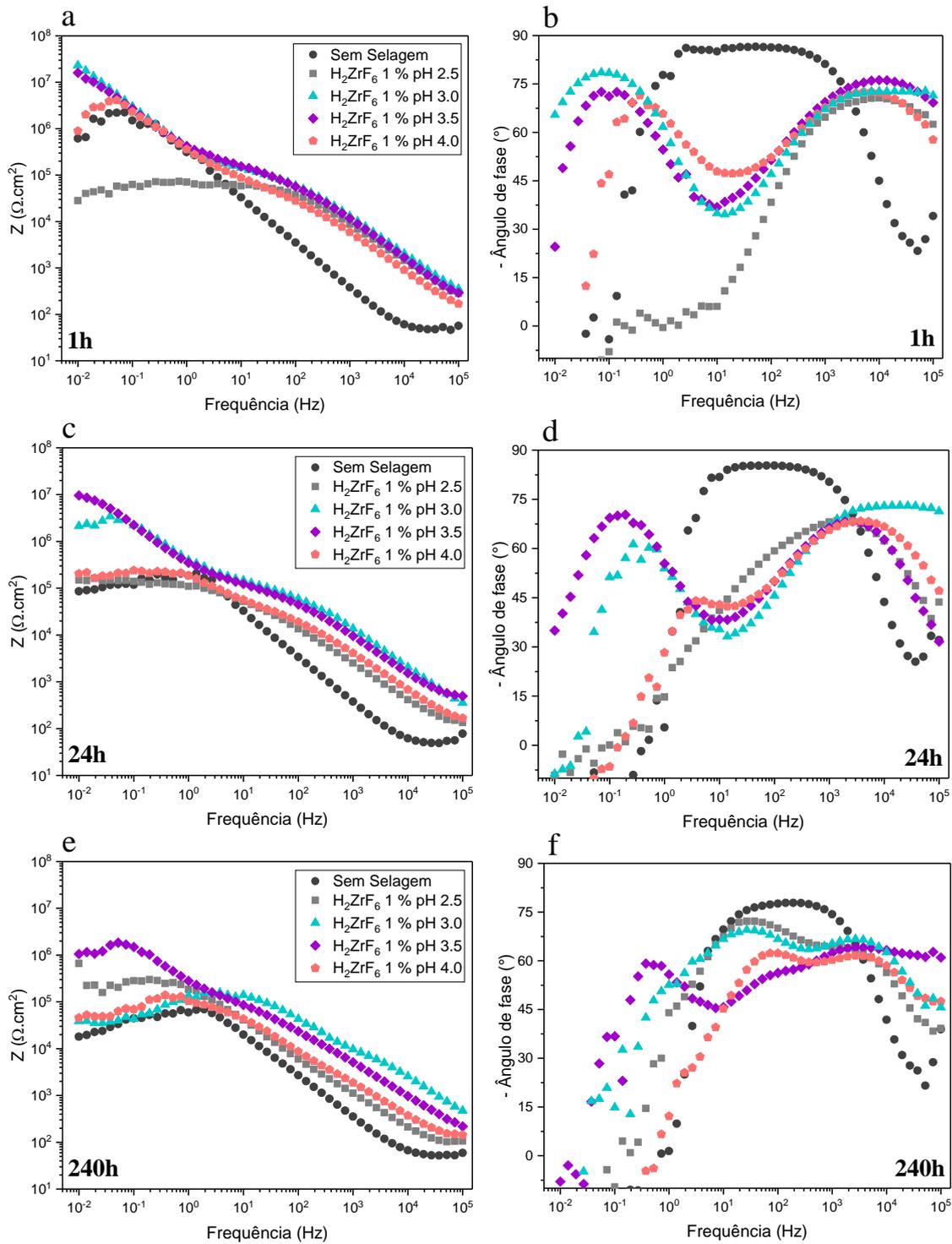


Figura 71 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 1 % com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M.

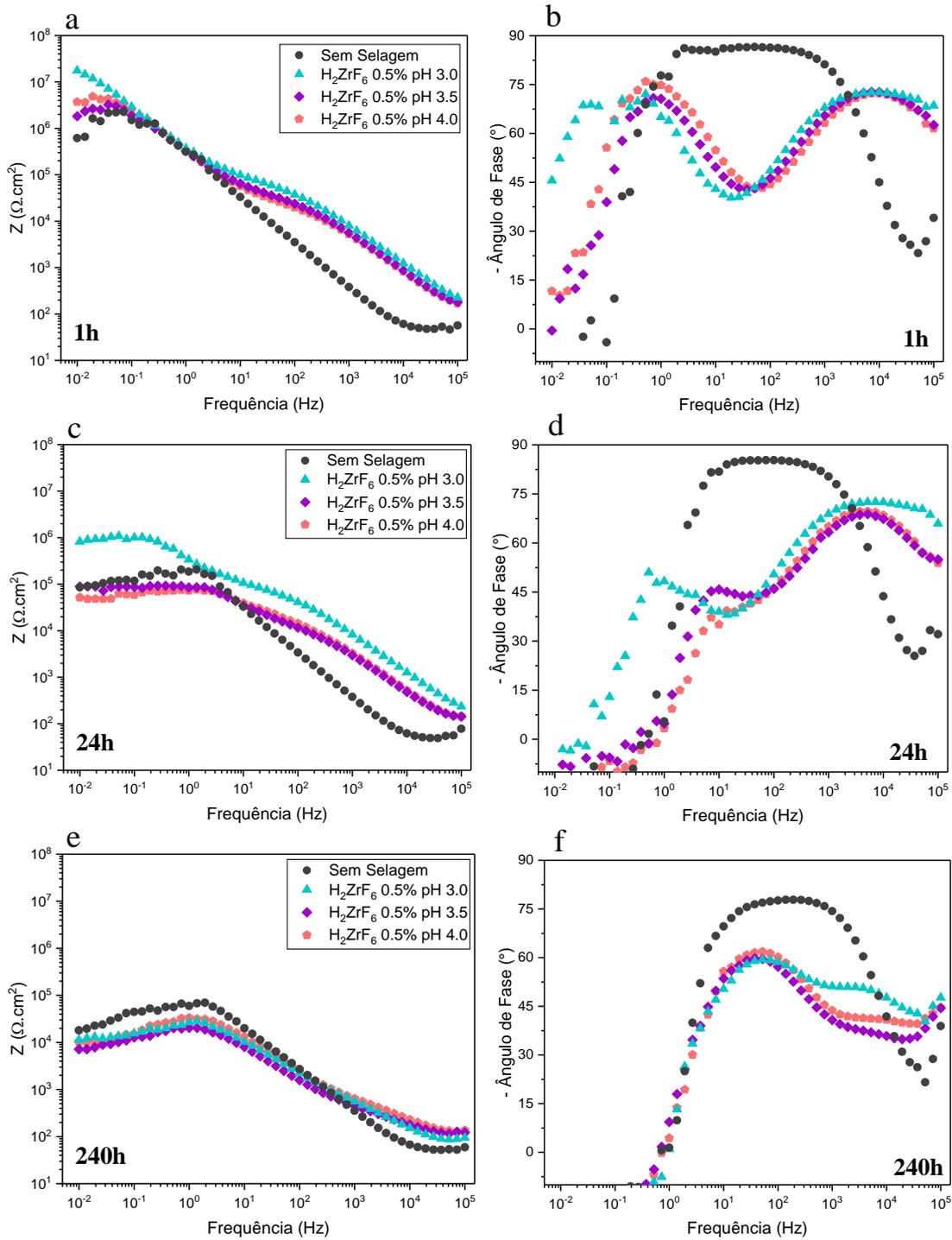


Figura 72 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 0,5% com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M.

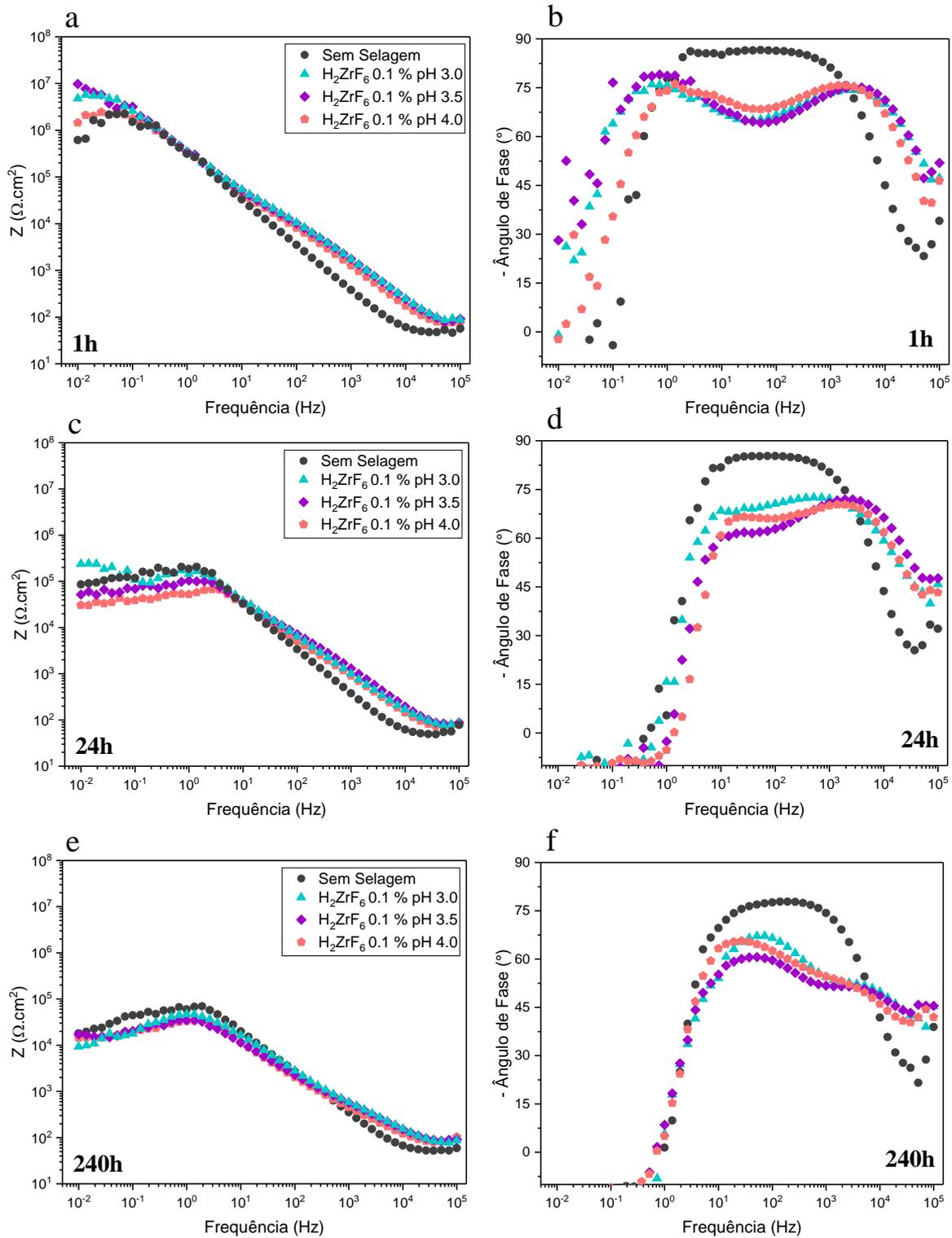


Figura 73 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 0,1% com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5M.

6.7.3. Influência da concentração da solução de H_2ZrF_6

Foram selecionadas as amostras tratadas em ácido hexafluorozircônico de diferentes concentrações nas condições de pH que apresentaram melhor desempenho anticorrosivo, conforme discutido no subcapítulo 5.7.1, sendo elas: 1 % com pH 3,0 e 3,5; 0,5 % com pH 3,0; 0,1 % com pH 3,5 – ainda que o pH tenha sido indiferente, dentro da faixa estudada, para essa concentração. Os comportamentos eletroquímicos desses sistemas foram comparados à selagem hidrotérmica e a nenhuma selagem.

Foi verificado que a concentração da solução de H_2ZrF_6 desempenhou um papel importante na proteção da camada anodizada da AA7075-T6. Após 1 h de imersão em NaCl (Figura 74 – a, b), as curvas de Bode relacionadas ao tratamento com solução de menor concentração (0,1 %) apresentaram características de que algum mecanismo de selagem estava sendo estabelecido, isto é, uma leve inflexão em frequências intermediárias (módulo) e duas constantes de tempo (ângulo de fase). Mesmo assim, esse tratamento promoveu um aumento irrelevante na resistência à corrosão comparada às soluções mais concentradas, o que ficou mais evidente após 240 h de imersão em NaCl (Figura 74 – e, f).

Amostras submetidas a soluções de concentração intermediária – 0,5% – apresentaram melhor resistência em relação a amostras não seladas, com curvas de Bode características de uma selagem satisfatória dos poros após 1 h de imersão em NaCl (Figura 74 – a, b). Essa resistência praticamente se manteve até 24 h de imersão (Figura 74 – c, d), com apenas uma leve queda em baixas frequências. Contudo, a resistência caiu desproporcionalmente após 240 horas (Figura 74 – e, f). Considerando os comportamentos eletroquímicos observados, pode-se propor que as soluções 0,1 % e 0,5 % de H_2ZrF_6 causaram uma deposição superficial sobre a camada anodizada, já que a camada de barreira parece ter se deteriorado mais rapidamente quando a amostra havia sido submetida a uma dessas soluções.

Por outro lado, quando as amostras passaram por imersão em ácido hexafluorozircônico 1 % (Figura 74), os diagramas de Bode apresentaram melhores resultados, isto é, os mais altos valores de módulo de impedância e mais separadas constantes de tempo nos diagramas de fase, para tempos de imersão mais longos. Esta, portanto, foi considerada a condição ótima de concentração para a aplicação do revestimento sobre a AA7075-T6 anodizada dentro das concentrações estudadas.

Assim, é possível sugerir um mecanismo de precipitação do óxido nanométrico de Zr dentro dos poros da camada anodizada, permitindo a selagem parcial dos poros, o que está de acordo com a hipótese proposta a partir das análises morfológicas e de hidrofobicidade. Levando-se em conta a hipótese descrita, o declínio da resistência em médias frequências com o tempo de imersão em NaCl pode ser associado à redução da proteção promovida pelas partículas nanométricas de óxido de Zr, analogamente ao que ocorre para a alumina hidratada nas amostras hidrotermicamente seladas. Para as amostras revestidas com o óxido de Zr se observou maior resistência em médias frequências para períodos mais longos de imersão, enquanto as amostras seladas em água fervente iniciaram a deterioração em menores tempos de imersão. Além disso, também se observou uma manutenção por maior tempo da resistência relacionada à camada de barreira, isto é, em baixas frequências, da liga anodizada que recebeu o revestimento de Zr.

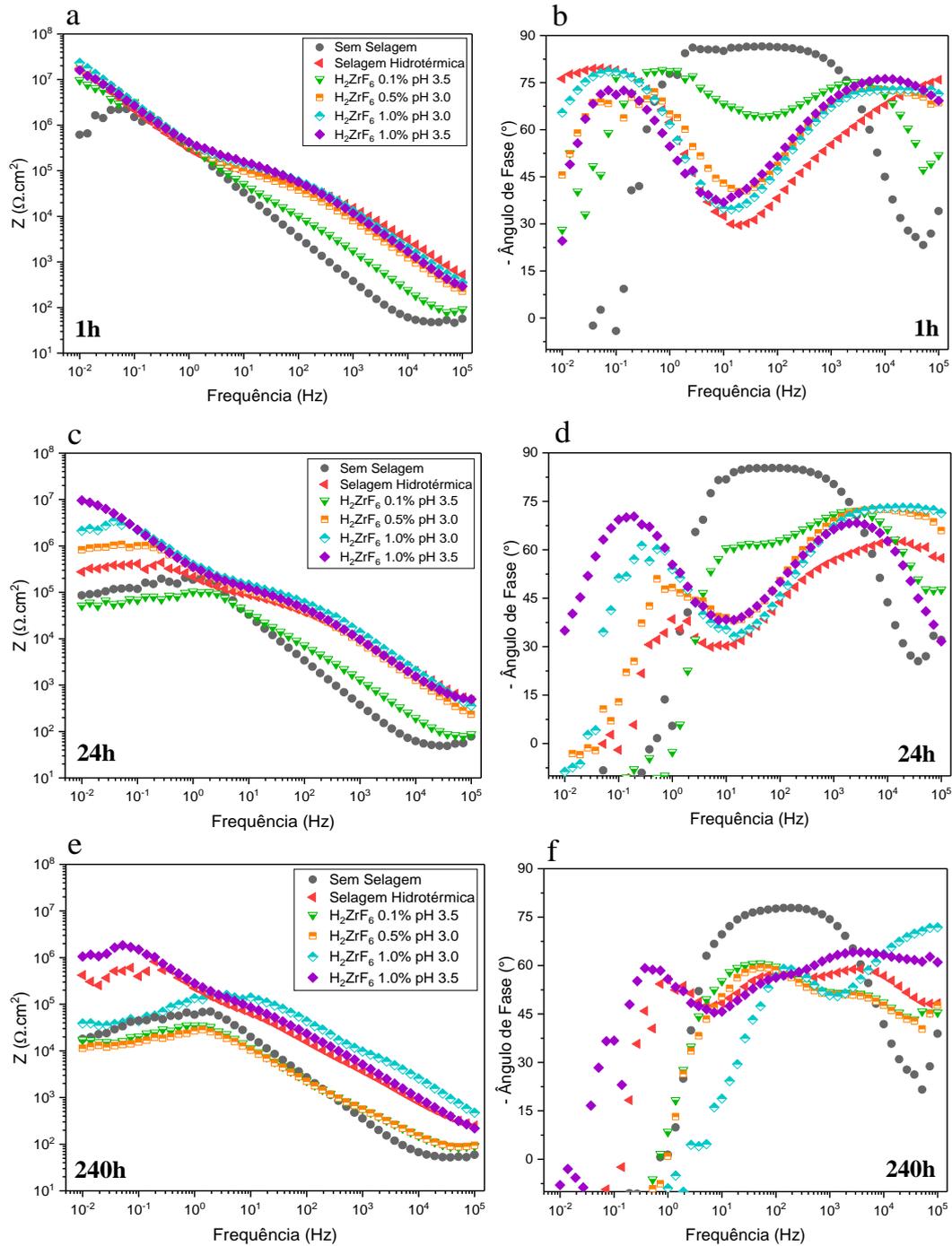


Figura 74 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 obtidos após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M.

6.7.4. Influência do tempo de imersão em NaCl no módulo de impedância em frequências intermediárias

A avaliação do comportamento eletroquímico durante 24 dias de imersão em NaCl das amostras da liga AA7075 anodizada em TSA demonstrou que o tratamento com H_2ZrF_6 conferiu uma proteção maior e mais duradoura à camada porosa de óxido que a selagem hidrotérmica. A Figura 75 mostra a influência do tempo de imersão em NaCl no módulo de impedância em duas frequências intermediárias, comparando as duas melhores condições encontradas para a solução de H_2ZrF_6 à selagem térmica em água fervente e à anodização sem selagem. Embora tenha sido observada uma redução da resistência referente à camada de barreira para a solução de 1 % e pH 3, a mesma foi a que apresentou as maiores resistências em médias frequências, o que foi atribuído a um possível mecanismo de deposição em que o óxido de Zr não foi capaz de penetrar adequadamente nos poros e atingir a camada de barreira como ocorreu em pH 3,5, prevenindo sua deterioração pelos íons agressivos de Cl^- . Contudo, foi capaz de bloquear a entrada dos poros com maior eficácia.

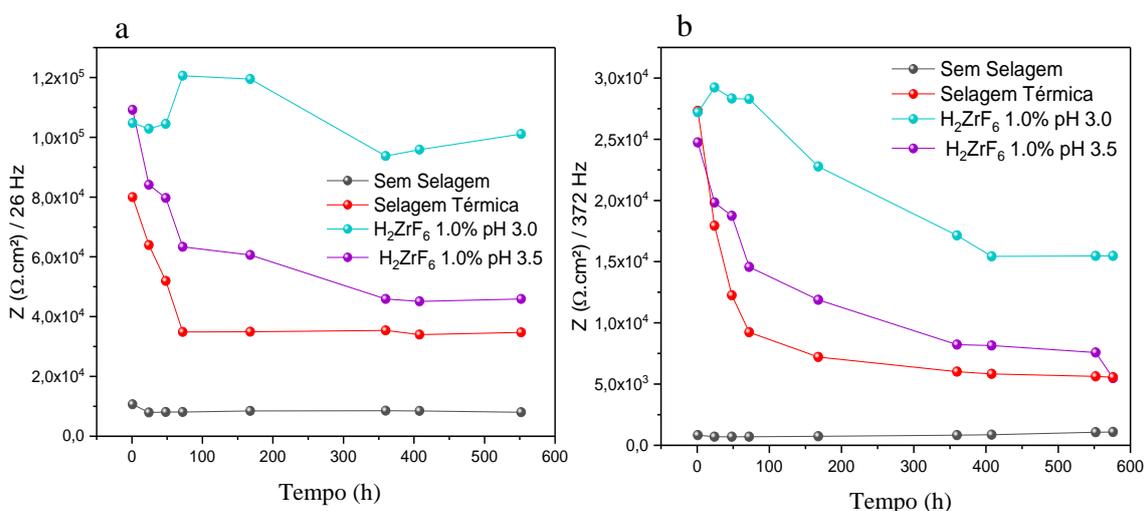


Figura 75 - Variação do módulo de impedância com tempo de imersão em NaCl 0,5 M para 2 frequências médias: 26 Hz (a) e 372 Hz (b).

6.8. Caracterização dos sistemas de proteção através da montagem de circuitos elétricos equivalentes (CEE) a partir de diagramas de EIE

Foram selecionados 3 sistemas da liga AA7075-T6 anodizada em TSA para caracterização através de CEE, para comparação: 1) sem selagem; 2) selagem hidrotérmica e 3) pós-tratamento com H_2ZrF_6 1% e pH 3,5, que foi escolhido por ter apresentado o melhor desempenho dentre as condições avaliadas. Conforme esperado, amostras sem selagem não mostraram duas constantes de tempo separadas. Em vez disso, apresentaram uma sobreposição de duas constantes de tempo entre frequências baixas e médias. Somente após 576 horas de imersão houve o surgimento de uma segunda constante de tempo em altas frequências (Figura 70 – a, b), associada à corrosão por pites.

A Figura 76 – a mostra um esquema simples para o filme poroso sem selagem e indica os componentes de seu circuito elétrico equivalente, que está de acordo com alguns outros esquemas na literatura (BOISIER et al., 2008, 2009; CAPELOSSI et al., 2014; DOMINGUES et al., 2003; LOPEZ et al., 1997). A Tabela 13 mostra os valores dos componentes elétricos. R_{el} pode ser relacionada à resistência do eletrólito e, como alguns autores fizeram (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a; GUADAGNIN, 2017), visto que foi utilizado NaCl 0,5 M, a resistividade é tão baixa que pode ser considerado o valor mais baixo encontrado pelo programa Nova, isto é, $0,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para os 3 sistemas selecionados. R_p corresponde à resistência do eletrólito dentro da estrutura de poros abertos. O comportamento capacitivo foi preferencialmente descrito como elemento de fase constante (CPE) no lugar de capacitâncias puras, a fim de considerar a heterogeneidade dessas camadas. Assim, CPE_p está relacionada ao comportamento capacitivo das paredes dos poros e CPE_b é atribuída à camada de barreira, que é paralela à resistência da camada de barreira (R_b).

Quando o processo de selagem é eficaz, duas constantes de tempo podem ser claramente distinguidas em diagramas de EIE (Figura 70 – c, d). Este comportamento era esperado para as amostras hidrotérmicamente seladas, uma vez que sua caracterização morfológica indicou uma superfície bem selada, ou seja, a presença de alumina hidratada bloqueando as aberturas dos poros (Figura 60 – b). A Figura 76 – b mostra esquematicamente sua estrutura física e o circuito elétrico equivalente mais adequado às curvas de impedância para o período de 1 hora de imersão em NaCl 0,5 M. Na Tabela 13, além dos mesmos parâmetros de amostras não seladas (R_{el} , R_p , CPE_p , R_b e CPE_b), R_f é uma terceira resistência – denominada pela autora como uma resistência de “fechamento”

dos poros – que corresponde à alumina hidratada precipitada dentro dos poros, obstruindo-os; CPE_f é o elemento de fase constante, que representa o comportamento capacitivo relacionado a esse terceiro mecanismo de proteção presente dentro dos poros, paralelo à resistência R_f . Conforme já foi realizado por Capelossi e equipe e também por Guadagnin e equipe, o valor de n associado à resposta do CPE da alumina hidratada dentro dos poros foi mantido relativamente baixo em virtude de sua natureza porosa e complexa (CAPELOSSI et al., 2014; GUADAGNIN, 2017). O valor de R_p foi muito baixo em relação ao encontrado na literatura, provavelmente devido ao circuito ser formado por 3 componentes, que atribuiu uma terceira resistência à alumina hidratada. Em compensação, o valor de R_f foi comparável aos valores de R_p de amostras da liga AA2024 anodizadas em TSA e hidrotermicamente seladas, de acordo com Boisier e equipe (BOISIER et al., 2008). R_b é 2 ordens de magnitude superior à R_b de amostras não seladas, o que era esperado para este tipo de selagem.

Embora não tenha sido previsível pela caracterização morfológica (Figura 60 – c, d), as amostras revestidas com óxido de Zr apresentaram diagramas de EIE típicos de amostras seladas, ou seja, com duas constantes de tempo claramente separadas, conforme foi descrito no capítulo 5.7. No entanto, o processo de ajuste ao circuito equivalente indicou que o sistema é melhor representado por 3 mecanismos protetivos, isto é, 3 resistências. Essa estrutura é esquematizada na Figura 76 – c, juntamente ao circuito equivalente proposto, e os valores associados aos seus componentes elétricos com relação às curvas de impedância eletroquímica obtidas após 1 h de imersão em NaCl 0,5 M são apresentados na Tabela 13. Análogo ao que aconteceu para amostras com selagem hidrotérmica, R_f é uma terceira resistência, porém agora atribuída ao revestimento de óxido de Zr nanométrico precipitado dentro dos poros, preenchendo-os parcialmente, enquanto CPE_f é considerado o seu comportamento capacitivo. O valor de n foi mantido baixo pela mesma razão por que foi feito para selagem hidrotérmica. R_p se mostrou 3 ordens de magnitude maior que a de amostras não seladas, sugerindo que as paredes dos poros da camada não selada parecem ter sofrido maior degradação. R_b apresentou um valor 2 ordens de grandeza superior a amostras não seladas e 1 ordem de grandeza inferior à selagem hidrotérmica. Além disso, R_f mostrou um valor mais de 10 vezes superior que R_f de selagem hidrotérmica.

Conforme foi avaliado por EIE, após 24 horas de exposição a NaCl, amostras seladas com água fervente apresentaram uma queda relevante na resistência da camada

de barreira, enquanto as amostras tratadas com H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 foram capazes de manter sua proteção (Figura 70). A Tabela 14 traz os valores dos componentes elétricos do circuito equivalente dos 3 principais sistemas comparados após 24 horas de imersão em NaCl 0,5 M. Observou-se uma maior deterioração da resistência relacionada aos poros para as amostras seladas, o que não ocorreu para as amostras com o óxido de Zr. Além disso, uma queda ainda maior foi observada na resistência relacionada à camada de barreira (R_b) das amostras seladas, que perderam quase 3 ordens de magnitude após 1 dia de exposição a NaCl . Já as tratadas em H_2ZrF_6 1% com pH 3,5, embora tenham demonstrado uma queda na resistência associada ao óxido de Zr dentro dos poros (R_f), mantiveram a mesma ordem de magnitude para a resistência da camada de barreira (R_b) para o mesmo período de exposição.

Este comportamento indica que o óxido proveniente da solução de H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 parece desempenhar um papel na proteção à corrosão não apenas junto às paredes dos poros, mas também alcançando a camada de barreira, prevenindo sua deterioração pelos íons agressivos de Cl^- . Dessa forma, pode-se considerar que o revestimento de conversão de Zr pode ser utilizado como uma proteção a camadas anodizadas de ligas de alumínio e atuar de forma duradoura.

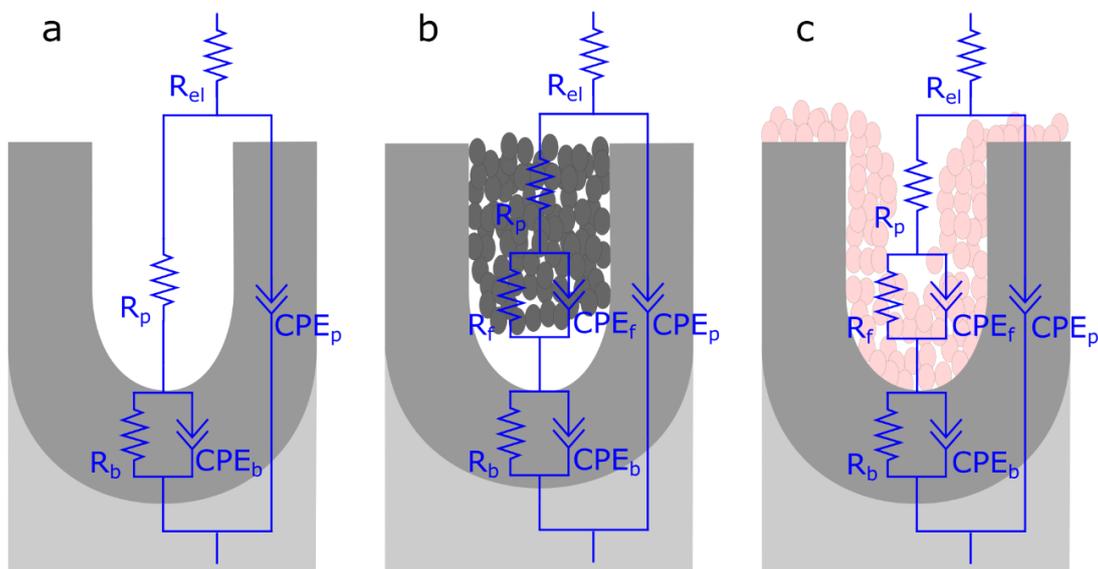


Figura 76 – Esquemas de circuito elétrico equivalente para 3 sistemas de proteção diferentes para a AA7075 anodizada em TSA: sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b) e com revestimento de conversão de Zr a partir de uma solução de H_2ZrF_6 1 % e pH 3,5 (c).

Tabela 13 – Parâmetros ajustados aos circuitos elétricos para as curvas de impedância dos principais sistemas de proteção à liga AA7075 após 1 h de imersão em NaCl 0,5 M

| | Sem Selagem | Selagem Térmica | H ₂ ZrF ₆ 1% pH 3,5 |
|--|---------------------|--------------------|---|
| R_p (Ω.cm ²) | 9,43 | 1.10 ³ | 15,5.10 ³ |
| R_b (Ω.cm ²) | 322.10 ³ | 22.10 ⁶ | 3,60.10 ⁶ |
| R_f (Ω.cm ²) | - | 17.10 ³ | 180.10 ³ |
| CPE_b (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | 3,21 | 4,80 | 4,29 |
| n_b | 0,972 | 0,921 | 0,966 |
| CPE_p (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | 0,220 | 0,223 | 0,415 |
| n_p | 0,968 | 0,825 | 0,833 |
| CPE_f (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | - | 3,92 | 12,8 |
| n_f | - | 0,452 | 0,45 |

Tabela 14 – Parâmetros ajustados aos circuitos elétricos para as curvas de impedância dos principais sistemas de proteção à liga AA7075 após 24 h de imersão em NaCl 0,5 M

| | Sem Selagem | Selagem Térmica | H ₂ ZrF ₆ 1% pH 3,5 |
|--|--------------------|----------------------|---|
| R_p (Ω.cm ²) | 8,47 | 90,00 | 14,5.10 ³ |
| R_b (Ω.cm ²) | 36.10 ³ | 31.4.10 ³ | 2,70.10 ⁶ |
| R_f (Ω.cm ²) | - | 16,8.10 ³ | 90.10 ³ |
| CPE_b (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | 3,40 | 5,03 | 4,53 |
| n_b | 0,967 | 0,99 | 0,879 |
| CPE_p (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | 0,273 | 0,773 | 0,639 |
| n_p | 0,976 | 0,741 | 0,808 |
| CPE_f (μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾) | - | 1,86 | 28,3 |
| n_f | - | 0,543 | 0,45 |

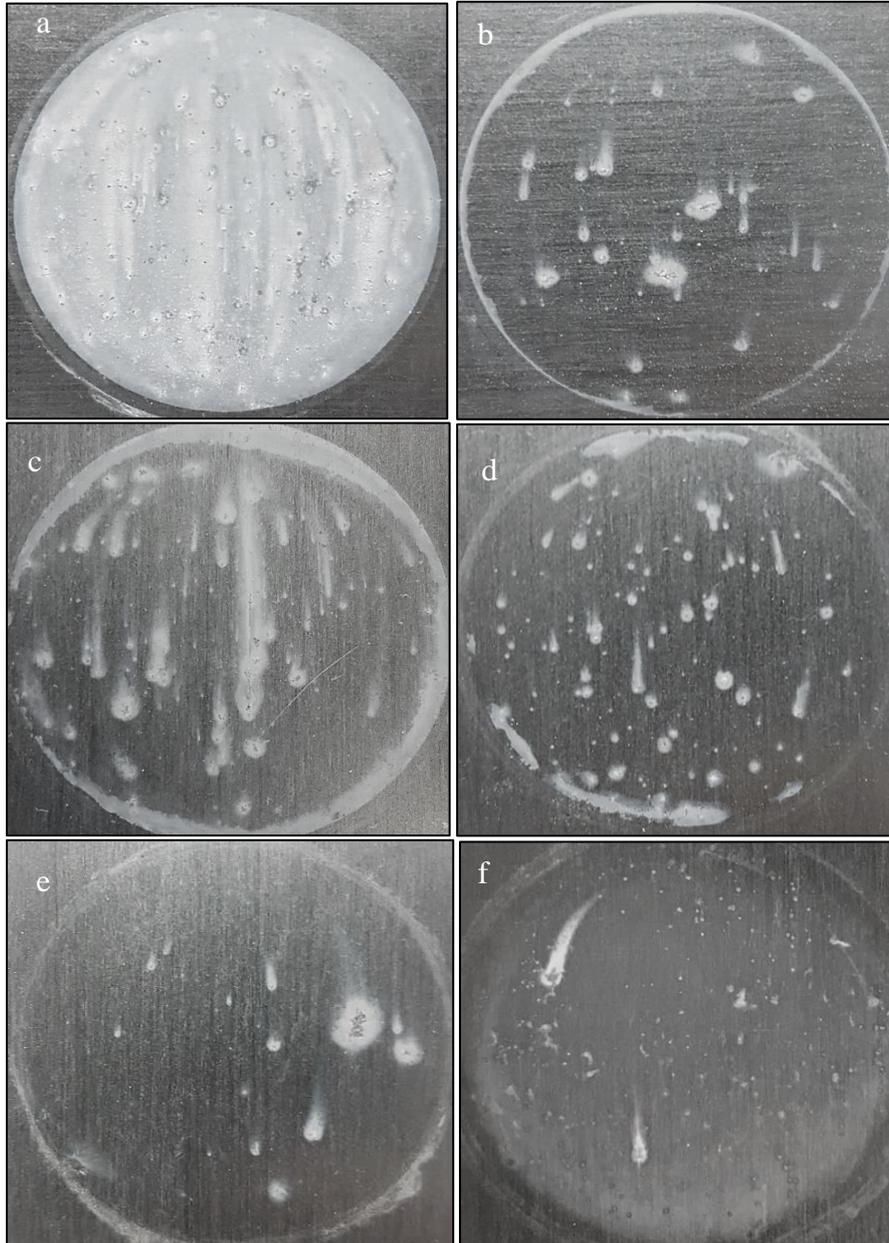
6.9. Análise Macroscópica Após Imersão em NaCl

Soluções de NaCl de duas concentrações foram utilizadas neste ensaio: 0,1 M e 0,5 M. As áreas das amostras foram fotografadas e comparadas após 24 dias (NaCl 0,5 M) e 42 dias (NaCl 0,1 M) de imersão. O ensaio foi realizado por mais tempo para a solução menos concentrada devido à sua menor agressividade. A

Figura 77 apresenta as amostras submetidas à solução de NaCl 0,5 M e, a Figura 78, à solução de NaCl 0,1 M. Em NaCl 0,5 M, a amostra não selada mostrou corrosão generalizada, além de pites estáveis cobertos por seu produto de corrosão. Em contrapartida, a amostra selada hidrotérmicamente mostrou apenas corrosão localizada, ou seja, alguns pites, bem como as amostras com o óxido nanométrico de Zr. Pôde-se observar que a amostra submetida à solução de 1 % de H_2ZrF_6 de pH 3,5 (Figura 77 – e) apresentou o menor número de pites, que foi ainda menor que os observados na hidrotérmicamente selada – o que corrobora com os resultados obtidos por EIE – enquanto a submetida à solução 1 % de pH 3 (Figura 77 – f) apresentou pites menores, porém maior quantidade de produto de corrosão que as demais amostras pós-tratadas. A amostra submetida à solução de concentração 0,5 % (Figura 77 – d) apresentou uma resistência intermediária, com maior quantidade de pites que a selagem hidrotérmica e menor que a solução de H_2ZrF_6 de 1 %. Já a amostra tratada com a solução de concentração 0,1% (Figura 77 – c) apresentou maior quantidade de pites, mas ainda demonstrou uma proteção superior à anodização sem selagem. Este resultado visível corrobora com os resultados eletroquímicos, que indicaram uma resistência à corrosão ligeiramente superior para as amostras tratadas com ácido hexafluorozircônico 1% em relação às hidrotérmicamente seladas.

Após 42 dias de imersão em NaCl 0.1 M se observou corrosão mais severa para a liga AA7075 anodizada sem selagem (Figura 78 – a) em relação às demais amostras e, para a selada em água fervente (Figura 78 – b), apenas poucos pites foram observados, sendo um deles muito maior que os presentes nas demais amostras. A condição de H_2ZrF_6 que conferiu maior resistência à corrosão sobre a liga AA 7075 anodizada foi a de concentração 1 % e pH 3,5 (Figura 78 – g), pois foi a que mostrou menores pites e em menor quantidade em relação às demais. A que menos influenciou a proteção da camada anodizada foi a solução de 0,5 % e pH 4,0 (Figura 78 – e), desconsiderando as de 0,1 %, que não foram avaliadas neste ensaio. Novamente, a amostra tratada com H_2ZrF_6 1 % de pH 3 (Figura 78 – h) mostrou maior quantidade de produto de corrosão em relação à de

pH 3,5, indicando um maior ataque à superfície. Um resultado análogo ocorreu para a concentração de 0,5% , isto é, a amostra tratada com a solução de pH 3,5 (Figura 78 – d) apresentou uma superfície menos deteriorada que a tratada com solução de pH 3,0 (Figura 78 – c), o que corrobora os ensaios de EIE (Figura 72 – Diagramas de Bode da liga AA7075-T6 anodizada e imersa em H_2ZrF_6 0,5% com diferentes valores de pH após 1 h (a-b), 24 h (c-d) e 240 h (e-f) de imersão em NaCl 0,5 M.). Assim, foi possível considerar,



também por este ensaio, a faixa de pH de 3,0 a 3,5 como a faixa ótima para utilização do ácido hexafluorozircônico como pós-tratamento à AA7075 anodizada.

Figura 77 – Superfícies da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b), tratadas com ácido hexafluorozircônico 0,1 % com pH 3,5 (c),

0,5 % com pH 3,5 (d), 1 % com pH 3,5 (e) e 1 % com pH 3,0 (f) após 24 dias de imersão em NaCl 0,5 M.

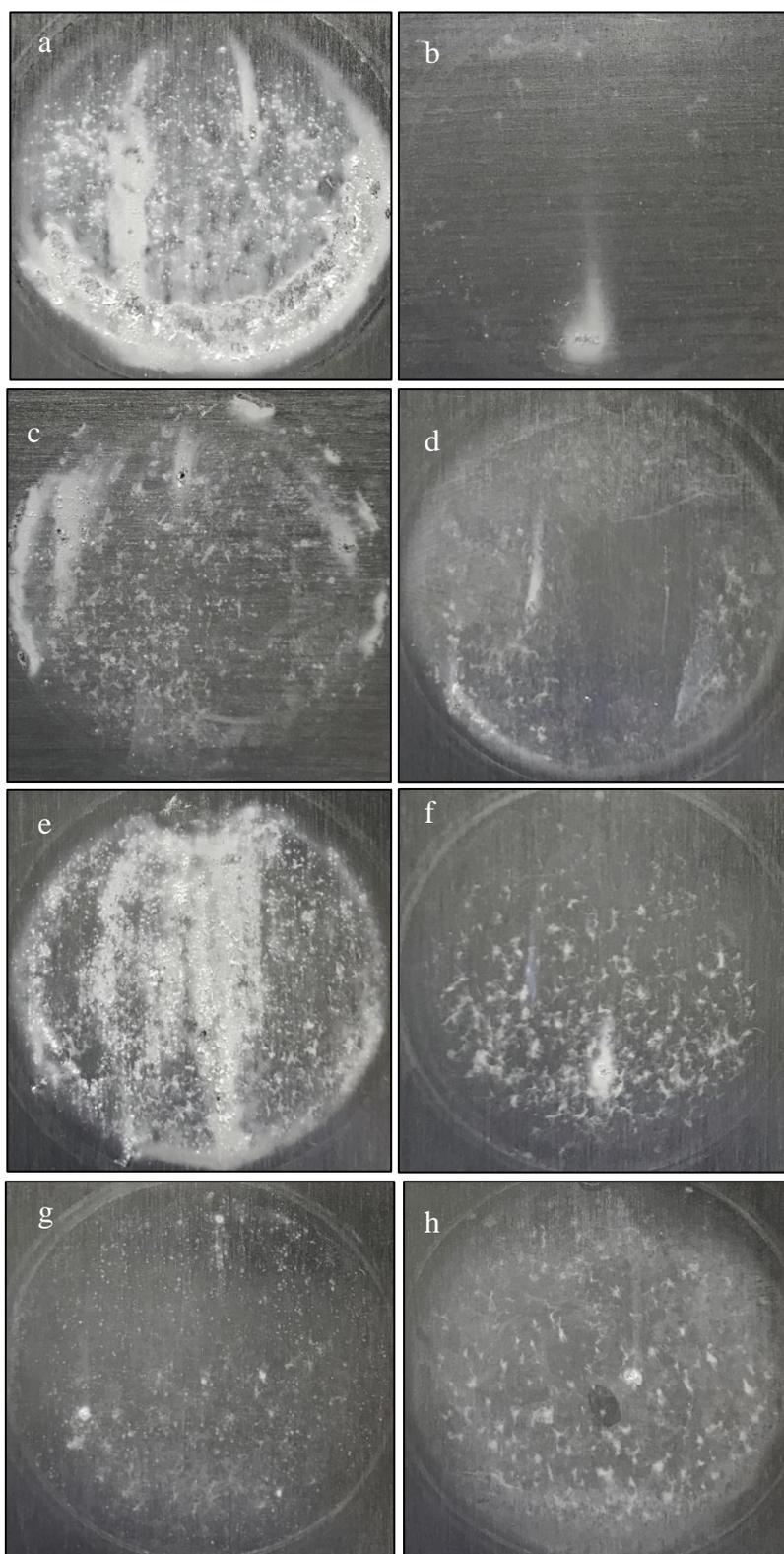


Figura 78 – Superfícies da liga AA7075 anodizada em TSA sem selagem (a), com selagem hidrotérmica (b), tratadas com ácido hexafluorozircônico 0,5 % com pH 3,0 (c),

0,5 % com pH 3,5 (d), 0,5% com pH 4,0 (e), 1 % com pH 3,0 (f), 1 % com pH 3,5 (g) e 1 % com pH 4,0 (h) após 42 dias de imersão em NaCl 0,1 M.

Conforme relatado por Garcia-Rubio e equipe (GARCÍA-RUBIO et al., 2009a), amostras da AA2024 anodizadas em TSA e pós-tratadas com revestimento de conversão à base de Cr(VI) à temperatura ambiente não mostraram vantagens na proteção contra corrosão sobre amostras sem selagem, o que sugere que nem todos os revestimentos de conversão têm capacidade de aumentar a resistência à corrosão quando aplicados sobre camadas anodizadas de ligas de alumínio. Em contrapartida, os resultados apresentados no presente trabalho indicaram que a utilização de um tratamento à base de H₂ZrF₆ sobre a camada anodizada da liga AA7075 foi capaz de aumentar sua resistência à corrosão.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O revestimento de conversão de Zr foi caracterizado diretamente sobre a liga AA7075-T6 e sua deposição demonstrou ser heterogênea, havendo maior precipitação de óxido de Zr sobre e ao redor dos intermetálicos da liga, conforme já havia sido reportado na literatura. A remoção do óxido natural com decapagem alcalina antes da deposição do revestimento foi prejudicial ao mecanismo de precipitação, deixando-o com trincas características da deterioração precoce da camada de conversão, enquanto uma decapagem seguida de neutralização em ácido nítrico se mostrou uma preparação superficial adequada para a precipitação do óxido nanométrico de Zr de forma que evitasse a formação de trincas na superfície, diminuindo os caminhos possíveis para a entrada de eletrólito e consequente corrosão do substrato.

Foi realizada anodização da liga AA7075-T6 em TSA sobre diferentes preparações superficiais e, a partir das análises morfológicas, foi possível observar um óxido mais homogêneo sobre a superfície decapada em NaOH 10 % (m/v) e HNO₃ 30 % (v/v). Além da espessura mais uniforme, também foi observada uma porosidade que não havia ficado evidente com os demais tratamentos superficiais, motivos pelos quais essa foi considerada a preparação ideal para a anodização da liga AA7075-T6 e posterior deposição de óxido de Zr nanométrico.

O pós-tratamento com H₂ZrF₆ foi realizado sobre camadas anodizadas da liga AA7075, por imersão à temperatura ambiente, por apenas 2 minutos, enquanto a selagem térmica foi realizada com água em ebulição durante 20 minutos. A caracterização morfológica e química das amostras demonstrou que a deposição de óxido de Zr foi efetiva, bem como a selagem hidrotérmica. Analogamente ao que ocorreu sobre a liga sem anodização, ou seja, sobre o óxido natural presente na superfície da liga, o óxido de Zr precipitou preferencialmente sobre e ao redor de partículas intermetálicas e endurecedoras em meio à matriz, em quantidades maiores que para a liga não anodizada.

A espessura da camada de óxido anodizada não sofreu alteração mensurável por imagens de MEV após o tratamento com H₂ZrF₆, o que indica que esse é um tratamento capaz de penetrar na estrutura porosa do filme e não de formar uma segunda camada coesa sobre ele. A variação do pH dentro da faixa de 2,5 a 3,5 não apresentou influência sobre a quantidade de óxido de Zr precipitado, porém para a solução de pH 4,0 um menor teor de Zr foi verificado. As superfícies das amostras anodizadas apresentaram ângulo de contato menor que 50 graus e, após selagem hidrotérmica, houve um aumento para 73

graus; já as amostras com a camada de óxido de Zr nanométrico apresentaram ângulos de contato acima de 92 graus, demonstrando que o revestimento provoca um aumento mais relevante na hidrofobicidade da camada anodizada da liga AA7075, dificultando, assim, a passagem de eletrólito pela camada porosa até atingir a camada de barreira e o substrato, o que consistia em um dos objetivos do trabalho. Tanto a solução de concentração 0,5% quanto a de 1 % de H_2ZrF_6 promoveram o mesmo aumento no ângulo de contato da gota sésil sobre as superfícies anodizadas.

Segundo os resultados de impedância eletroquímica de amostras anodizadas submetidas a diferentes condições de banho de H_2ZrF_6 pôde-se considerar que o tratamento com solução de concentração 0,1 % e pH 3,5 apresentou um sutil aumento na resistência à corrosão da liga AA7075 anodizada, que teve uma duração limitada a 1 h de imersão em NaCl 0,5 M, ficando muito abaixo do comportamento observado para a selagem hidrotérmica. A solução de concentração 0,5 %, por sua vez, apresentou um aumento considerável à resistência da camada anodizada, com um comportamento característico de selagem, mostrando-se uma proteção mais durável quando utilizada em pH 3,0. Dentro da faixa estudada, a melhor concentração da solução de H_2ZrF_6 foi de 1 %, no intervalo de pH de 3,0 a 3,5. Este tratamento forneceu a resistência mais elevada e mais duradoura à AA7075-T6 anodizada em TSA, demonstrando um comportamento tipicamente atribuído aos processos de selagem bem-sucedidos.

A caracterização eletroquímica permitiu a montagem de circuitos elétricos equivalentes para 1 hora e 24 horas de exposição à solução de NaCl 0,5 M, a partir dos quais foram sugeridos esquemas físicos para o mecanismo de atuação de cada sistema de proteção. A selagem hidrotérmica, conforme já reportado na literatura, aumentou a resistência associada à camada de barreira, atuando no bloqueio dos poros pela precipitação de alumina hidratada. Contudo, essa resistência da camada de barreira apresentou uma queda considerável após 24 horas de exposição a NaCl 0,5 M. Por outro lado, o revestimento de óxido de Zr nanométrico manteve o aumento de resistência promovido à camada de barreira por pelo menos 24 horas, apresentando apenas uma queda e só diminuindo sua resistência para tempos de imersão mais longos.

A análise macroscópica das amostras expostas a NaCl 0,1 M e 0,5 M evidenciou um menor ataque por pites para todas as amostras da liga AA7075 anodizadas e pós-tratadas com solução de H_2ZrF_6 . Um ataque menos intenso foi observado para as que

foram tratadas com soluções de concentração 1 %, tanto com pH 3,0 quanto 3,5, sendo que, para a última, observou-se menor quantidade de pites em relação à selagem hidrotérmica após 24 dias de exposição à solução de 0,5 M de NaCl. As amostras submetidas às soluções de menores concentrações seguiram a mesma ordem já observada pelas análises eletroquímicas: 0,5 % se mostrou mais protetiva, ou seja, a área sofreu menos ataque por pites que a superfície tratada com solução de concentração 0,1 %. Após 42 dias de imersão em NaCl 0,1 M, novamente o menor ataque por pites foi observado para a superfície anodizada tratada com H_2ZrF_6 1 %, sendo que a solução de pH 3,5 mostrou maior vantagem sobre as demais – a superfície apresentou pites de tamanhos menores –, bem como a que passou por selagem térmica – com menor quantidade de pites, porém um de tamanho consideravelmente maior.

Foi possível propor um mecanismo para o aumento da resistência à corrosão promovido pelo tratamento com H_2ZrF_6 , com base nas análises morfológica, química, superficial e eletroquímica. Os íons F^- presentes na solução provocaram um leve ataque inicial à camada porosa e, com o aumento localizado do pH nessas regiões atacadas, permitiu-se a precipitação do óxido de Zr, analogamente ao mecanismo que ocorre sobre a liga não anodizada, porém também com a penetração do óxido nanométrico de Zr dentro dos poros da camada anodizada da liga, além de acúmulos em regiões com intermetálicos catódicos. Dessa forma, o revestimento de óxido nanométrico de Zr provou ser capaz de atuar juntamente com a camada anodizada da liga AA7075-T6, formando um sistema de proteção contra corrosão livre de toxicidade. Além disso, a camada de óxido de Zr traz uma provável vantagem econômica se comparada ao sistema de selagem hidrotérmica, podendo ser aplicada por imersão, durante poucos minutos e à temperatura ambiente.

8. CONCLUSÕES

- A decapagem com NaOH 10 % (m/v) durante 2 min e HNO₃ 30 % (v/v) durante 30 s, ambos à temperatura ambiente, é considerada a preparação superficial mais adequada para o crescimento uniforme de camadas de anodização;
- O pós-tratamento à base de H₂ZrF₆ por imersão à temperatura ambiente sobre a camada anodizada da liga AA7075-T6 é possível através de um mecanismo análogo ao que ocorre sobre a camada de óxido natural da liga, porém o óxido poroso se mostrou um substrato mais propício à deposição do revestimento de conversão de Zr em relação à liga não anodizada;
- O óxido de Zr é depositado sobre a camada anodizada da AA7075 de modo que consegue penetrar nos poros, preenchendo-os parcialmente e aumentando a resistência à corrosão da camada anodizada;
- O pós-tratamento da camada anodizada com H₂ZrF₆ torna a superfície hidrofóbica;
- A concentração mais eficiente de H₂ZrF₆ é a de 1 % e a faixa de pH é de 3,0 a 3,5.

9. TRABALHOS FUTUROS

Aprofundar os estudos acerca da anodização da liga AA7075 em TSA, variando parâmetros que não foram variados no presente estudo, como densidade de corrente (ou potencial aplicado), tempo de anodização, temperatura do banho, avaliando a influência de cada parâmetro nas propriedades da camada obtida – tanto a de barreira quanto a porosa. Estudar a interação das partículas nanométricas do óxido de Zr com o óxido formado por anodização sobre ligas de alumínio, a fim de elucidar de forma mais clara o mecanismo de deposição, propondo reações químicas específicas.

Estudar o aumento do tempo de imersão em H_2ZrF_6 , em poucos minutos, para avaliar a influência desse parâmetro no comportamento eletroquímico da liga anodizada. Avaliar a viabilidade de produzir banhos com adições de outros elementos, como Cu e Mo, capazes de atuar como catalisadores da precipitação do óxido de Zr sem danificar a camada formada, como foi o caso do tratamento somente com NaOH sobre a liga sem anodização. Comparar o pós-tratamento com H_2ZrF_6 à selagem à temperatura ambiente com sais de Ni. A fim de avaliar o desempenho do óxido de Zr nanométrico em substituição à selagem hidrotérmica de camadas anodizadas em relação à pintura, estudar o comportamento eletroquímico de amostras pintadas, bem como testar a aderência da tinta com cada uma das superfícies.

Utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), aliada a MEV com emissão de campo elétrico, para obtenção de imagens em maior resolução, visando realizar medidas de diâmetro dos poros e espessura da camada de barreira. Caracterizar as camadas anodizadas por perfilometria e analisá-las quimicamente por técnicas mais específicas como XPS ou GDOES. Aprofundar o estudo eletroquímico dos sistemas apresentados neste trabalho, propondo circuitos elétricos equivalentes também para tempos de imersão mais longos.

REFERÊNCIAS

- AERTS, T. et al. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16–17, p. 7310–7317, 2007.
- ANDREATTA, F. et al. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 18, p. 7668–7685, 2007.
- ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v. 45, n. 8, p. 1733–1746, 2003.
- ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 2851–2862, 2004.
- ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J. J. Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8704–8708, 2010.
- AYER, R. et al. Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 11, p. 1925–1936, nov. 1985.
- BARROSO, E. K. L. U. – CETEC – UEMG. **Efeito da Pré-deformação e Shot Peening na Tenacidade à Fratura e Propagação de Trinca por Fadiga da Liga de Alumínio 7475-T7351, de Aplicação Aeronáutica**. [s.l.] Ufop – Cetec – UEMG, 2004.
- BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. B140, 2005.
- BOGDANOV, Ž. et al. Investigations of the barrier layer of porous anodic coatings on aluminium. **Thin Solid Films**, v. 193–194, p. 675–682, dez. 1990.
- BOISIER, G. et al. FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. 521–529, 2008.
- BOISIER, G. et al. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 3420–3426, 2009.
- BREVNNOV, D. A. et al. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2487–2494, 2004.
- BUCHHEIT, R. G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 11, p. 3994, 1995.
- CAPELOSSI, V. R. et al. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 69–79, 2014.
- CARANGELO, A. et al. Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal

Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 10, p. C619–C626, 2016.

CIRIK, E.; GENEL, K. Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 21, p. 5190–5201, jul. 2008.

COSTENARO, H. et al. 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**, v. 324, p. 438–450, set. 2017.

CURIONI, M. et al. Macroscopic and Local Filming Behavior of AA2024 T3 Aluminum Alloy during Anodizing in Sulfuric Acid Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 8, p. C387, 2008.

CURIONI, M. et al. Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 4, p. C147, 2009.

DAVIS, J. R. ET. AL (ED.). vol 13: Corrosion: Environments and Industries. In: **ASM handbook**. Colorado School of Mines: ASM International Handbook Committee, 1987. p. 104–122.

DIGGLE, J. W. et al. Anodic oxide films on aluminum. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 3, p. 365–405, jun. 1969.

DING, Z. et al. Morphology perspective on chromic acid anodizing replacement by thin film sulfuric acid anodizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, n. June, p. 31–39, set. 2018.

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

ELABAR, D. et al. Anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in chromic acid: Effects of sulphate on film growth. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 480–489, jan. 2017.

ELAISH, R. et al. Effect of fluorozirconic acid on anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in sulphuric and tartaric-sulphuric acids. **Surface & Coatings Technology**, v. 342, p. 233–243, 2018.

FRATILA-APACHITEI, L. . et al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1127–1140, mar. 2004.

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

GARCÍA-RUBIO, M. et al. Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 2034–2042, set. 2009b.

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

GARCIA-VERGARA, S. J. et al. Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 5, p. 1534–1542, dez.

2007.

GENEL, K. The effect of pitting on the bending fatigue performance of high-strength aluminum alloy. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 297–300, 2007.

GLANCEY, J. **BBC - Future - The crashes that changed plane designs forever**. Disponível em: <<http://www.bbc.com/future/story/20140414-crashes-that-changed-plane-design>>. Acesso em: 7 fev. 2019.

GOLRU, S. S.; ATTAR, M. M.; RAMEZANZADEH, B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 233–244, 2015.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 229–238, 1999.

GORDOVSKAYA, I. V. et al. Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075 T6 Alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 14, p. C601–C606, 2014.

GUADAGNIN, H. C. **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 21 jul. 2017.

GUMINSKI, R. D.; SHEASBY, P. G.; LAMB, H. J. Reaction Rates of Second-Phase Constituents in Aluminium During Etching, Brightening and Oxalic Acid Anodizing Processes. **Transactions of the IMF**, v. 46, n. 1, p. 44–48, 1968.

HAGYARD, T.; WILLIAMS, J. R. Potential of aluminium in aqueous chloride solutions. Part 1. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 2288, 1961.

HAMERTON, R.; CAMA, H.; MEREDITH, M. W. Development of the Coarse Intermetallic Particle Population in Wrought Aluminium Alloys During Ingot Casting and Thermo-mechanical Processing. **Materials Science Forum**, v. 331–337, p. 143–154, maio 2000.

HAO, L.; CHENG, B. R. Sealing processes of anodic coatings—Past, present, and future. **Metal Finishing**, v. 98, n. 12, p. 8–18, dez. 2000.

HARLOW, D. G.; WANG, M. Z.; WEI, R. P. Statistical analysis of constituent particles in 7075-T6 aluminum alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 37, n. 11, p. 3367–3373, 2006.

HITZIG, J. et al. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. **Corrosion Science**, v. 24, n. 11–12, p. 945–952, jan. 1984.

HOAR, T. P.; WOOD, G. C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 7, n. 3, p. 333–353, maio 1962.

HU, N. et al. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. **Corrosion Science**, v. 97, p. 17–24, 2015.

HUBERT, H. et al. Investigations on zirconium-containing conversion layers on aluminium. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 333, n. 4–5, p. 304–307, 1989.

- HUGHES, A. et al. Co-operative corrosion phenomena. **Corrosion Science**, v. 52, p. 665–668, 2010.
- J. COTE. The Behavior of Intermetallic Compounds in Aluminum during Sulfuric Acid Anodizing, Part 1: Al-Mn, Al-Fe, Al-Mg₂Si, Al-Cr Alloys. **Plating**, v. 4, n. December, p. 386–394, 1969.
- J. RUSSELL, W. et al. **Characterization of Chromic-Acid Anodized 2024-T3 Aluminum Adherends**. [s.l.] Defense Technical Information Center, 1977.
- KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 100, n. 9, p. 411, 1953.
- KENDIG, M. et al. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 1, p. 58–66, maio 2001.
- KUŹNICKA, B. Influence of constitutional liquation on corrosion behaviour of aluminium alloy 2017A. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1008–1013, 2009.
- LE COZ, F.; ARURAUULT, L.; DATAS, L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. **Materials Characterization**, v. 61, n. 3, p. 283–288, mar. 2010.
- LEE, W.; PARK, S. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7487–7556, 13 ago. 2014.
- LENG, L. et al. Improving the fatigue strength of 7075 alloy through aging. **Materials Science and Engineering: A**, v. 738, p. 24–30, dez. 2018.
- LI, L. et al. Structure and Corrosion Performance of a Non-Chromium Process (NCP) Zr/Zn Pretreatment Conversion Coating on Aluminum Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 13, p. C718–C728, 2016.
- LI, L.; DESOUZA, A. L.; SWAIN, G. M. In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024). **Analyst**, v. 138, n. 15, p. 4398–4402, 2013.
- LI, L.; WHITMAN, B. W.; SWAIN, G. M. Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 6, p. C279–C284, 2015.
- LI, Y. et al. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxides films with different metal cations on anodized aluminum 2198 alloy. **Materials Letters**, v. 142, p. 137–140, mar. 2015.
- LIU, T. et al. Investigations on reducing microbiologically-influenced corrosion of aluminum by using super-hydrophobic surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5281–5285, jul. 2010.
- LOPEZ, V. et al. Overaging of Sealed and Unsealed Aluminium Oxide Films. **Corrosion Science**, v. 39, n. 6, p. 1109–1118, 1997.
- LÓPEZ, V. et al. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 3, p. B75, 2006.

- LUNDER, O. **Chromate-free pre-treatment of aluminium for adhesive bonding**. [s.l.] Fakultet for naturvitenskap og teknologi, 2003.
- MA, Y. et al. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 2, p. C17, 2011a.
- MA, Y. et al. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4141–4151, 2011b.
- MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1533–1544, out. 1990.
- MANSFELD, F. et al. Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 8, p. 2792, 1998.
- MILOŠEV, I.; FRANKEL, G. S. Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. C127–C144, 2018.
- MOHAMMADLOO, H. E. et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4132–4139, 2012.
- MOLCHAN, I. S. et al. Impurity-driven defect generation in porous anodic alumina. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 5, p. 693–696, 2010.
- MORETO, J. A. et al. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al–Li alloys used in aircraft fabrication. **Corrosion Science**, v. 84, p. 30–41, 2014.
- MUBAROK, M. Z. et al. Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 03, n. 03, p. 154–163, 2015.
- NORDLIEN, J. H. et al. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, n. 1, p. 72–78, 2002.
- O’SULLIVAN, J. P.; WOOD, G. C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 317, n. 1531, p. 511–543, 7 jul. 1970.
- ONO, S.; SAITO, M.; ASOH, H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 5, p. 827–833, 2005.
- PARK, J. K.; ARDELL, A. J. Microstructures of the commercial 7075 Al alloy in the T651 and T7 tempers. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 10, p. 1957–1965, out. 1983.
- PARK, J. K.; ARDELL, A. J. Precipitate microstructure of peak-aged 7075 Al. **Scripta Metallurgica**, v. 22, n. 7, p. 1115–1119, jan. 1988.
- PARKHUTIK, V. P.; SHERSHULSKY, V. I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 25, n. 8, p. 1258–1263, 14 ago. 1992.

- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. [s.l.] National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- RODIČ, P. et al. Corrosion behaviour and chemical stability of transparent hybrid sol-gel coatings deposited on aluminium in acidic and alkaline solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 124, n. January, p. 286–295, 2018.
- RUNGE, J. M. Continued Development in Chrome-Free Anodic Oxide Finishes for Aluminum: Evaluation of Selected Mechanical Properties. **American Electroplaters and Surface Finishers Society Aerospace/Aircraft Forum**, n. 5, 2002.
- RUNGE, J. M. **The Metallurgy of Anodizing Aluminum**. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- SAENZ DE MIERA, M. et al. The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2489–2497, 2010a.
- SAENZ DE MIERA, M. et al. Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 241–246, abr. 2010b.
- SANTA COLOMA, P. et al. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 24–35, ago. 2015.
- SARFRAZ, A. et al. Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO₂ Conversion Coatings on AA6014. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. C509–C516, 2014.
- SCAMANS, G. M.; HOLROYD, N. J. H.; TUCK, C. D. S. The role of magnesium segregation in the intergranular stress corrosion cracking of aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 27, n. 4, p. 329–347, 1987.
- SCHRAM, T. et al. Study of the Composition of Zirconium based Chromium free Conversion Layers on Aluminium. **Transactions of the IMF**, v. 73, n. 3, p. 91–95, 8 jan. 1995.
- SHARIFI GOLRU, S.; ATTAR, M. M.; RAMEZANZADEH, B. Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 360–368, 2015.
- SHIMIZU, K. et al. On the nature of 'easy paths' for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum. **Oxidation of Metals**, v. 35, n. 5–6, p. 427–439, jun. 1991.
- SHIMIZU, K.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. The generation of flaws in anodic barrier-type films on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 27, n. 2, p. 245–250, 1982.
- STANDARD, T. D.; STAN, D. Ministry of Defence Defence Standard 5 September 1997 CHROMIC ACID ANODIZING OF ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOYS Reprinted 23 June 1999 Incorporating Amendment No . 1. n. 3, 1999.
- STARKE, E. A. A.; STALEY, J. T.; STALEYT, J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 32, n. 2–3, p. 131–172, 1 jan. 1996.
- STEPNIEWSKI, W. J. et al. Characterization of nanoporous anodic aluminum oxide formed on laser pre-treated aluminum. **Materials Characterization**, v. 122, p. 130–136, dez. 2016.

- SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In: **Nanostructured Materials in Electrochemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 1–116.
- SULKA, G. D.; PARKOŁA, K. G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1880–1888, 2007.
- SULKA, G. D.; STEPNIOWSKI, W. J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 14, p. 3683–3691, 2009.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. 9, p. 1743–1767, ago. 1999.
- T., A. et al. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 874–884, jan. 2018.
- TENG-SHIH SHIH*, Y.-W. C. Corrosion resistance and high-cycle fatigue strength of anodized/sealed AA7050 and AA7075 alloys. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 997–1003, 2015.
- THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films**, v. 297, p. 192–201, 1997.
- THOMPSON, G. E. E. et al. Contributed paper Anodizing of aluminium alloys. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, v. 71, n. 3, p. 228–238, jun. 1999.
- VAN DER LINDEN, B.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 5, p. 798–803, 1990.
- VARGEL, C. Front Matter. In: **Corrosion of Aluminium**. [s.l.] Elsevier, 2004. p. iii.
- VIEIRA COELHO, A. C. et al. Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 2, p. 329–341, 2008.
- WALTON, C. J.; SPROWLS, D. O.; NOCK, J. A. Resistance of Aluminum Alloys To Weathering. **CORROSION**, v. 9, n. 10, p. 345–358, out. 1953.
- WANG, R. et al. Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 360, p. 369–375, fev. 2019.
- WARREN, A. S. Developments and Challenges for Aluminum – A Boeing Perspective. **Materials Forum**, v. 28, p. 24–31, 2004.
- WEI, P.-S.; SHIH, T.-S. Monitoring the Progressive Development of an Anodized Film on Aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 11, p. C678, 2007.
- WEI, R. P.; LIAO, C.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. 4, p. 1153–1160, abr. 1998.
- WHELAN, M.; CASSIDY, J.; DUFFY, B. Sol–gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. **Surface & Coatings Technology**, v. 235, p. 86–96,

2013.

WOOD, G. C. *Infra-Red Spectroscopic Study of Anodic Alumina Films*. 1968.

XU, S.; WANG, Y. Estimating the effects of corrosion pits on the fatigue life of steel plate based on the 3D profile. **International Journal of Fatigue**, v. 72, p. 27–41, mar. 2015.

Y. HUNSICKER, H. **Development of Al-Zn-Mg-Cu Alloys for Aircraft**. [s.l.: s.n.]. v. 282

ZHAO, J. et al. Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 1, p. 51–57, 2001a.

ZHAO, J. et al. Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 1, p. 51–57, maio 2001b.

ZHAO, M. et al. Microstructure and corrosion resistance of a chromium-free multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 54–60, set. 2006.

ZUO, Y.; ZHAO, P.-H.; ZHAO, J.-M. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 166, p. 237–242, 2003.