



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA METALÚRGICA



ENG06017 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO DE ENGENHARIA

AUGUSTO FERNANDES BARZOTTO

**EFEITO DA ADIÇÃO DE SULFATO CÉRICO NA ANODIZAÇÃO DE
LIGAS DE ALUMÍNIO**

Porto Alegre

2021

AUGUSTO FERNANDES BARZOTTO

EFEITO DA ADIÇÃO DE SULFATO CÉRICO NA ANODIZAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Aprovado em: Porto Alegre, 25 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Afonso Reguly

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

CIP - Catalogação na Publicação

Barzotto, Augusto Fernandes
EFEITO DA ADIÇÃO DE SULFATO CÉRICO NA ANODIZAÇÃO DE
LIGAS DE ALUMÍNIO / Augusto Fernandes Barzotto. --
2021.
34 f.
Orientador: Gerhard Hans Knörschild.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2021.

1. Anodização. 2. Inibidor. 3. Corrosão. 4. AA2024.
I. Hans Knörschild, Gerhard, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha avó Loyoga Macedo Fernandes, que adoraria estar presenciando este momento, por todo incentivo ao estudo e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos Lucas, Rachel e Thiago e ao meu namorado Otávio que sem os conselhos e incentivo dados este trabalho não seria o mesmo, além de todas pessoas que estiveram junto a mim nesta caminhada.

À minha família, em especial minha mãe e irmã que sempre me deram todo apoio e condições para que pudesse chegar onde estou hoje.

Aos professores do curso de metalurgia que, além da parte técnica em si, tinham interesse em formar profissionais capacitados e que soubessem pensar por si sós. Em especial agradeço ao Professor Gerhard pela confiança em meu trabalho e pela condução ao longo da minha trajetória pelo mundo acadêmico.

RESUMO

A anodização é um processo de proteção contra corrosão historicamente usado em ligas de alumínio de alta capacidade mecânica da série AA2xxx, visto que essas ligas são usadas em aplicações que exigem alta resistência à corrosão. Uma nova abordagem é o uso de anodização dupla, onde se produz um óxido do tipo poroso e em seguida outro do tipo barreira, com a intenção de engrossar a parte inferior do óxido, local de maior vulnerabilidade. Uma melhoria deste processo seria usar um inibidor durante a anodização do tipo barreira, diminuindo ainda mais as chances de corrosão localizada. O presente trabalho se propôs a estudar o óxido formado por anodização em liga AA2024 usando como eletrólito ácido cítrico com $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ em busca de formar filme barreira com inclusão de Ce^{4+} como inibidor de corrosão. O comportamento do inibidor foi estudado analisando os transientes de anodização e as imagens de MEV. O ânion sulfato, mesmo em baixa concentração, se mostrou responsável por um aumento na dissolução do óxido, diminuindo a capacidade de formação do filme barreira. Por este motivo não foram feitos ensaios de corrosão. Entretanto, se pôde obter óxidos de até 220nm com baixas concentrações do soluto no eletrólito.

Palavras-chave: Anodização, inibidor, corrosão, AA2024.

ABSTRACT

Anodizing is a corrosion protection process historically used in high mechanical capacity aluminum alloys of the AA2xxx series, since these alloys are used in applications which high corrosion resistance. A new approach is the use of double anodization, where a porous type of oxide is produced followed by another of the barrier type, with the intention of thickening the thin part of the oxide, the site of greatest vulnerability. An improvement of this process could be use an inhibitor during barrier-type anodizing, leading to a decrease of the chances of localized corrosion. The present work proposed to study the oxide formed by anodization of AA2024 alloy using as electrolyte citric acid with $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ in order to form a barrier film with the inclusion of Ce^{4+} as a corrosion inhibitor. The behavior of the inhibitor was studies by analyzing voltage transients and SEM images. The sulfate anion, even in low concentration, was shown to be responsible for an increase in the oxide dissolution, decreasing the barrier film formation capacity. For this reason, corrosion tests were not performed. However, it was possible to obtain oxides of up to 220nm with low concentrations of the solute in the electrolyte.

Keywords/Palabras-clave/Mot-clés: Anodizing, Inhibitor, Corrosion, AA2024.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Θ	Fase Al_2Cu na liga AA2024
S	Fase Al_2CuMg na liga AA2024
CeTar	Tartarato Cérico
Vcel	Potencial
t	Tempo

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS7

SUMÁRIO8

1 INTRODUÇÃO9

2 OBJETIVOS11

2.1 OBJETIVO GERAL11

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS11

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA12

3.1 LIGA DE ALUMÍNIO AA202412

3.2 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO12

3.2.1 Dupla Anodização14

3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO E SEU IMPACTO NA NATUREZA15

3.3.1 Cromo15

3.3.2 Cério16

4 MATERIAIS E MÉTODOS18

4.1 MATERIAIS18

4.2 MÉTODOS19

4.2.1 Preparo das amostras20

4.2.2 Anodização21

4.2.3 Caracterização23

4.2.3.1 Curvas de anodização23

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura23

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO24

5.1 ANODIZAÇÃO24

5.1.1 LIGA AA202424

5.1.2 Alumínio com 99,999% de pureza26

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA29

6 CONCLUSÕES31

7 TRABALHOS FUTUROS32

REFERÊNCIAS33

1 INTRODUÇÃO

Ligas da série AA2xxx são bastante requeridas por sua alta razão resistência mecânica por peso, sendo muito empregadas no setor aeronáutico mesmo em naves modernas que usam muitos compósitos. É possível ver na Figura 1.1 os materiais usados em um Boeing 787, sendo 20% deles alumínio e suas ligas. Tendo como principal elemento de liga o cobre, a série AA2xxx requer tratamento de solubilização e eventual tratamento térmico de envelhecimento para obter resistência mecânica. Entretanto, a formação de fases diferentes propicia aumento de pontos favoráveis para corrosão por *pite*. Sendo assim, o aumento da resistência mecânica é inversamente proporcional à resistência à corrosão, requisitando tratamentos adequados nessas ligas a fim de mitigar esses problemas.

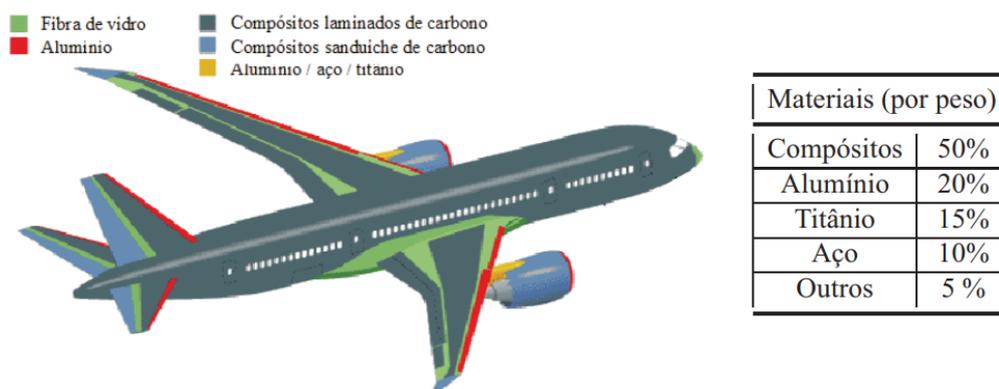


Figura 1.1. Materiais usados em um Boeing 787. (ANGÉLICO, 2009)

Dentre os métodos para proteção dessas ligas encontra-se a anodização, processo antigo e bastante eficaz na prevenção da corrosão nesses metais. A anodização do tipo sulfúrica é um processo clássico, que gera óxidos porosos, porém a proteção da camada porosa sozinha não é eficiente, requerendo processos adicionais como por exemplo a selagem, pinturas que se ancorem nestes poros ou produção de camada adicional do tipo barreira (anodização dupla). Na Figura 1.2 se pode ver uma imagem de MEV mostrando uma anodização dupla onde ocorre anodização porosa em ácido sulfúrico seguida de anodização barreira em ácido

cítrico, processo responsável por um engrossamento por volta de 330nm na espessura do óxido protetor.

Uma forma de aumentar a proteção nesses processos é adicionar algum tipo de inibidor ao filme barreira, dentre os mais difundidos se encontram os cromatos. Porém, por serem tóxicos e carcinogênicos, a indústria vem buscando novos inibidores que substituam estes cromatos. Dentre os substitutos se destacam os Lantanídeos por formarem hidróxidos não solúveis, o que os capacita como inibidores catódicos.

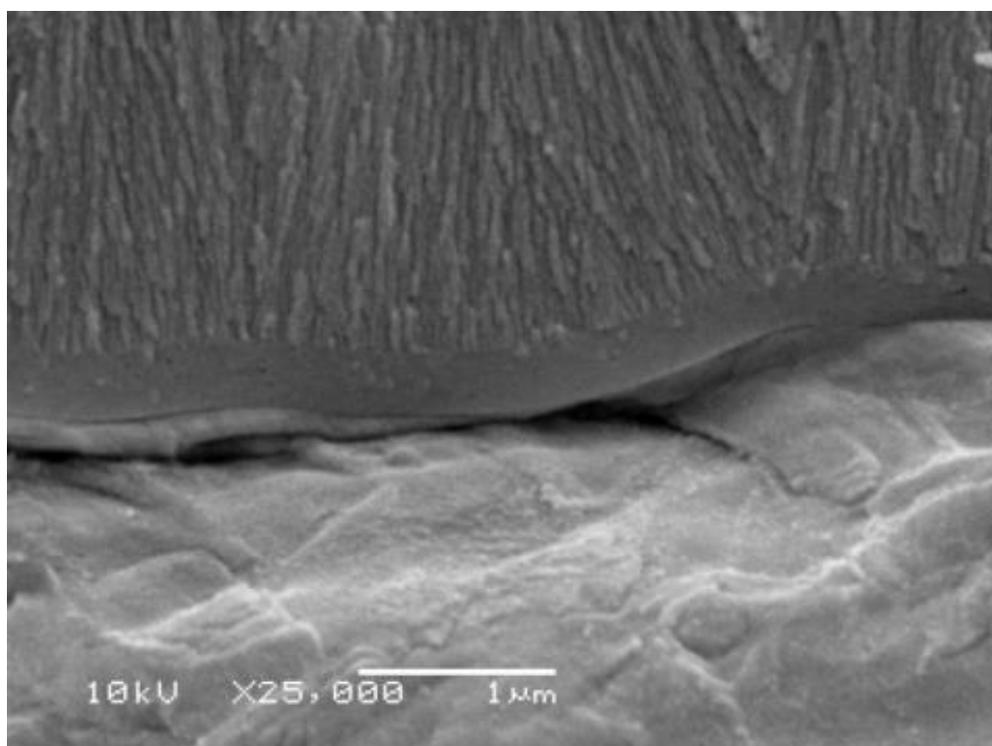


Figura 1.2. Imagem de MEV com vista transversal de uma amostra que passou por anodização porosa em ácido sulfúrico seguido de anodização barreira em ácido cítrico até 300V. (KNÖRNSCHILD et al., 2017)

Em especial, o composto Cério mostrou grande potencial na forma de cloreto em ensaios com implantação de íons (HINTON, 1984) e, no formato de tartarato cérico (CeTar), mostrou-se bastante eficiente inibidor de corrosão quando em solução de NaCl (BETHENCOURT, 1998). Com base no potencial como inibidor do composto cério, o uso da substância $Ce(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ como adição num eletrólito de ácido fraco (como por exemplo o ácido cítrico) poderia criar uma camada barreira que contivesse esse elemento inibidor e fosse uma boa proteção para o alumínio e suas ligas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar os filmes formados a partir de banhos de anodização com o composto $Ce(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ e eletrólito de ácido cítrico usando a liga AA2024 e alumínio puro como metais a serem protegidos, visando a formação de óxido do tipo barreira que sirva como camada adicional a filmes porosos, processo que deixaria a parte superior dos poros livres para processos adicionais e não usaria cromatos, substâncias sabidamente tóxicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atender este objetivo foram realizadas anodizações em Al com 99,999% de pureza e na liga AA2024 variando a concentração de sulfato cérico e sulfato de potássio diluídos no eletrólito de ácido cítrico. Em seguida, as seguintes observações foram feitas:

- Análise das curvas de anodização à procura de sinais que o efeito desejado foi obtido
- Análise das imagens feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIGA DE ALUMÍNIO AA2024

Segundo Fioravanti (2008), ligas da série AA2xxx, como é o caso da AA2024, são bastante requeridas por sua alta razão resistência mecânica por peso, sendo muito empregadas no setor aeronáutico. Tendo como principal elemento de liga o cobre, a série AA2xxx requer tratamento de solubilização e eventual tratamento térmico de envelhecimento para obter resistência mecânica apropriada e, no caso da liga AA2024, se atinge a maior das resistências dessa série.

Por ter cobre e magnésio entre seus elementos de liga, precipitados como Θ (Al_2Cu) e S (Al_2CuMg) se formam. A fase Θ atua como cátodo e a matriz de alumínio como ânodo. Inicialmente, a fase Θ e a matriz reagem provocando uma alcalinização na região intergranular que gera dissolução da matriz e retirada de Mg da fase S. Esse processo, chamado entrincheiramento, tende a acelerar com o empobrecimento da fase S que passa a também agir como cátodo, aumentando ainda mais a nucleação de pites nestes locais e resultando em corrosão intergranular (ATZ DICK, 2017).

Ainda segundo Atz Dick (2017), a relação de aumento de resistência, através de tratamento térmico, da liga AA2024 e resistência à corrosão são inversamente proporcionais devido à maior precipitação dessas partículas ricas em cobre. Desta maneira, para obter-se a resistência necessária e ao mesmo tempo proteger estes metais tão úteis da degradação natural do tempo, são usados métodos de proteção como a anodização.

3.2 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Em condições normais atmosféricas o alumínio forma rapidamente uma camada de óxido de 2 a 3nm fortemente aderida que o protege de novos ataques ao

isolá-lo do meio, o que o torna um metal resistente à corrosão apesar de sua alta reatividade. Porém, quando em ambientes mais agressivos como em contato com cloretos pode ocorrer corrosão localizada ou *pites*. (LEE, 2014)

A anodização é um processo que data de 1857, quando Buff descobriu que o alumínio pode ser oxidado de forma eletroquímica em solução aquosa formando uma camada de óxido mais espessa. Por suas inúmeras aplicações, este procedimento ganhou destaque na indústria, tendo diversos usos durante o tempo como proteções de navios, carros e, mais recentemente, equipamentos eletrônicos. (LEE, 2014)

Dependendo do eletrólito usado, é possível produzir-se dois tipos de morfologia nestes filmes óxidos: os tipos barreira (não poroso) e porosa. A de tipo barreira, foco do presente trabalho, ocorre quando o óxido é praticamente insolúvel no eletrólito, e pode ser obtida usando a maioria dos ácidos orgânicos, entre eles o ácido cítrico, tartárico e málico. Em ensaio galvanostático, usando algum desses ácidos, se apresenta um aumento linear da voltagem atingindo-se um patamar que depende, principalmente, do ácido empregado (VIGNOLI MACHADO et al., 2020). Entretanto esses óxidos não são bons protetores por si só, já que são muito finos para oferecerem defesa eficiente contra corrosão. Este processo é representado pela Figura 3.1, I.

Por outro lado, a anodização porosa é realizada com ácidos fortes e os produtos das reações solubilizam-se parcialmente, podendo ser obtida usando ácidos como sulfúrico, fosfórico, crômico e oxálico. Neste processo também se forma uma camada barreira imediatamente acima da superfície do metal, entretanto, conforme o tempo passa, começam a se formar poros devido à dissolução assistida pelo campo elétrico (Figura 3.1, II). O fluxo de corrente, determinado pela morfologia externa da camada barreira, gera os poros mostrados na Figura 3.1, III. Por fim, em estado estacionário, os poros seguem crescendo até atingirem o estágio demonstrado na Figura 3.1, IV (COHEN, 1995). Esses óxidos também não são eficientes por si só, já que, apesar de atingirem espessuras na faixa de micrômetros, deixam o fundo dos poros expostos à corrosão. Entretanto os poros gerados por esse processo permitem vários subprocessos vantajosos como a ancoragem de tintas, selagem e até mesmo uma segunda anodização do tipo barreira.

Segundo Cohen, são três os principais fatores para uma proteção de qualidade em filmes de óxido sobre ligas de alumínio: formação do filme barreira, hidrofobicidade do óxido formado e a presença de substâncias inibidoras no próprio filme. A intenção deste trabalho é abordar o primeiro e terceiro fatores citados, pesquisando elementos que possam ajudar na inibição da corrosão quando impregnados no filme óxido barreira.

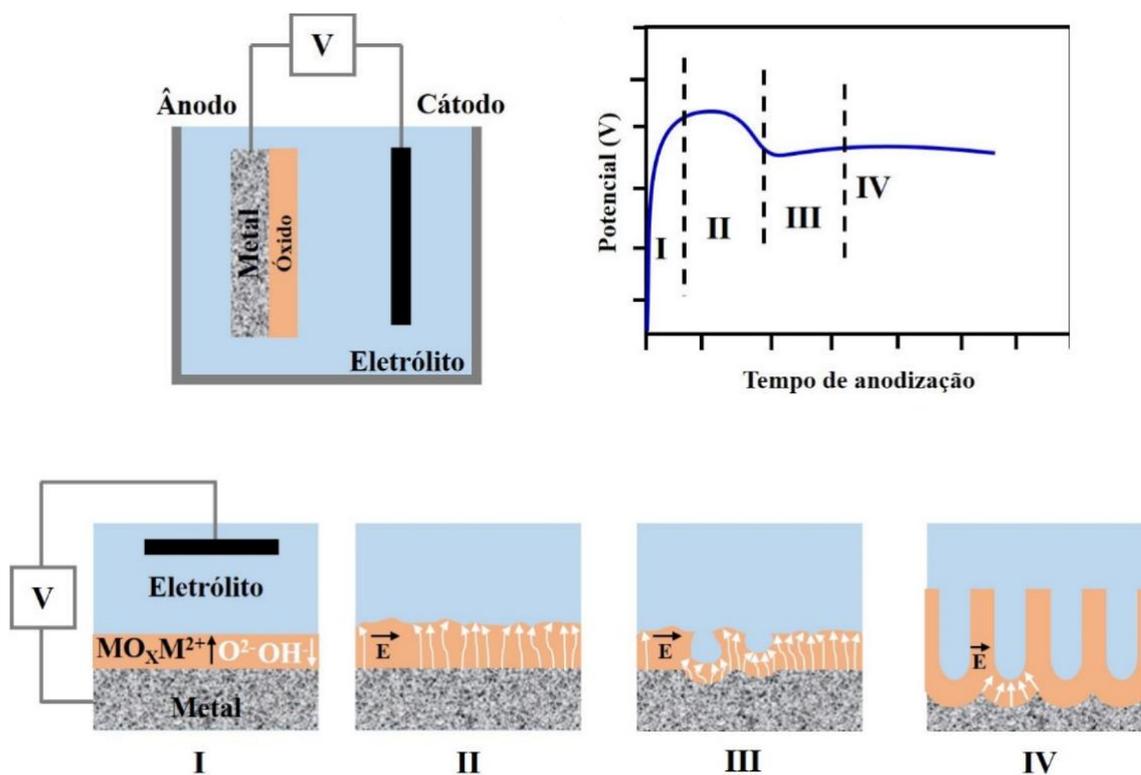


Figura 3.1. Esquema da formação da camada de óxido barreira e porosa. (Adaptado de ARAÚJO et al., 2021)

3.2.1 Dupla Anodização

A dupla anodização é um processo em que, basicamente, se realiza anodização do tipo porosa (Figura 3.2, Imagem 1) seguida de anodização do tipo barreira (Figura 3.2, Imagem 2), visando o engrossamento da parte inferior dos poros, local de maior vulnerabilidade após anodização do tipo porosa.

É possível incorporar inibidor à camada barreira formada no fundo dos poros produzidos no primeiro processo, como mostrado na Figura 3.2, Imagem 3, levando a um aumento da resistência à corrosão. Neste ponto se insere este trabalho.

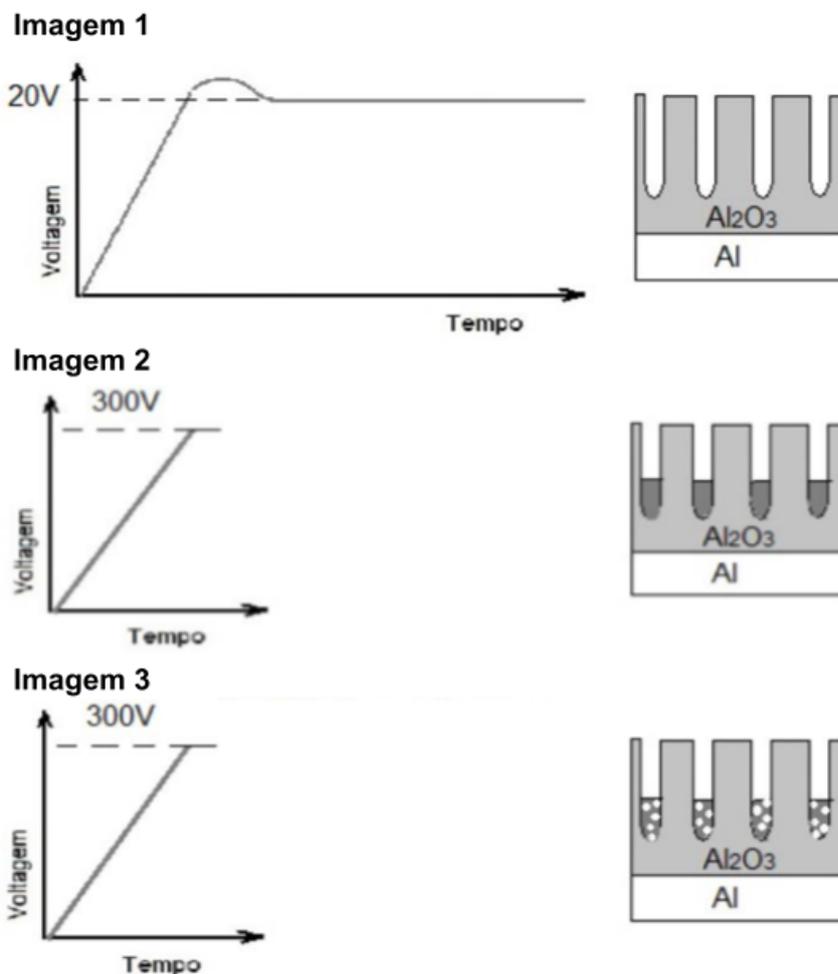


Figura 3.2. Esquema ilustrativo para processo de dupla anodização com adição de inibidor na camada barreira.

3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO E SEU IMPACTO NA NATUREZA

3.3.1 Cromo

Os instrumentos de proteção dos íons cromato ainda não são totalmente esclarecidos, mas uma das teorias mais aceitas, dentre os vários mecanismos que podem estar envolvidos nessa proteção, é a de que a alta presença dos íons Cr^{3+} nas camadas mais superficiais do óxido, fruto da redução do cromo hexavalente, modificaria a estrutura do filme e inibiria as reações de redução do oxigênio, deixando a liga menos propensa a nucleação de pites e promovendo a resistência à corrosão (SASAKI; ISAACS, 2001).

Durante vários anos a melhor solução para inibidores de corrosão de ligas de alumínio, principalmente em questão de custo-benefício e efetividade, foram os cromatos. O contraponto a todas vantagens descritas deste íon é o fato de ser altamente tóxico e carcinogênico, o que causou grande interesse em substituir este elemento. A busca por seu sucessor é estudada no mundo inteiro e, dentre os substitutos se encontra o lantanídeo cério, principal objeto de estudo do presente trabalho.

3.3.2 Cério

Os Lantanídeos, também chamados “terras raras”, são reconhecidos como substâncias inibidoras de corrosão, já que formam hidróxidos não solúveis nas partículas intermetálicas e inibem as reações de redução com o oxigênio, realizando assim uma proteção catódica.

Se insere entre os Lantanídeos o metal cério, que mostrou grande potencial como inibidor catódico em estudos sobre o tema. Hinton, Arnoot e Ryan fizeram estudos com implantação de íons de diversos cloretos metálicos com a liga AA7075, apresentando diminuição na taxa de corrosão. (BETHENCOURT et al., 1998)

Além do próprio cério, outros cloretos metálicos foram testados e, como podemos ver na Figura 3.3, o cério se destaca como o melhor de todos inibidores nesse contexto, mais um sinal positivo de suas propriedades contra corrosão.

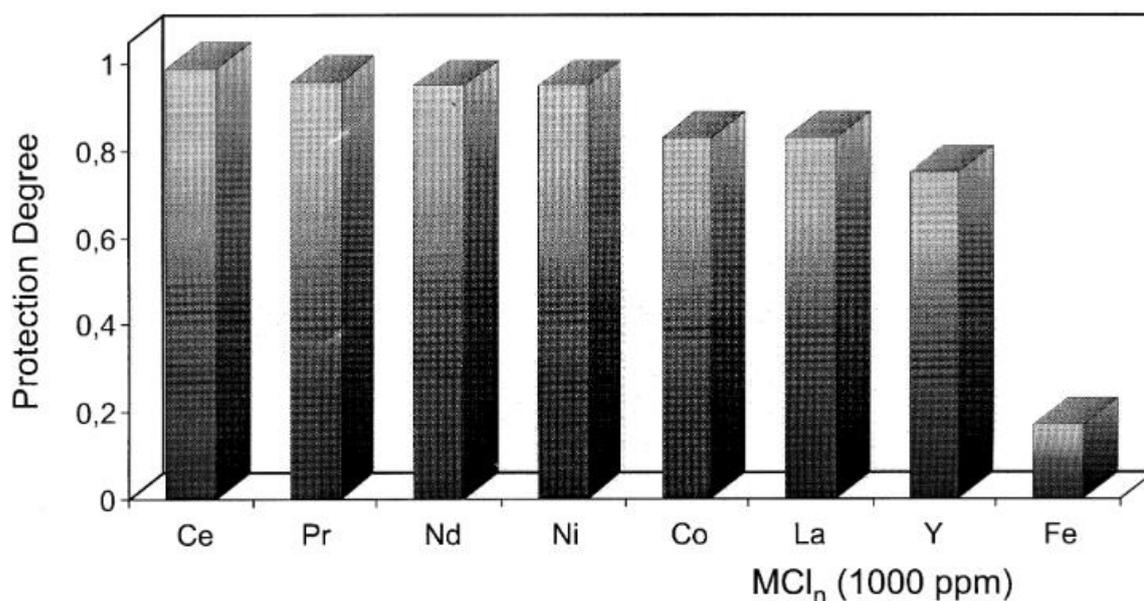


Figura 3.3. Grau de proteção contra corrosão uniforme da liga AA7075 em solução com NaCl e adições de diferentes cloretos metálicos (BETHENCOURT et al., 1998).

Resultados bastante promissores foram encontrados também por Hu et al no estudo do composto tartarato cérico, um sal orgânico de cério, que foi adicionado até atingir saturação à solução de 0,05M de NaCl para avaliar-se a formação de filme protetivo na liga AA2024. O efeito positivo do uso de CeTar na solução frente ao não uso dele em ensaio com 120h de duração em solução de 0,05M de NaCl com e sem o soluto foi concluído após análise de imagens no MEV. (HU et al., 2015)

A conclusão do trabalho, a partir de diversas outras evidências, é de que o CeTar foi um inibidor de corrosão eficiente contra ataques da solução de 0,05M de NaCl já que protege a fase S da liga AA2024 e diminui a diferença de potencial entre a fase e a matriz de alumínio.

À luz de todos estudos apresentados, soma-se ainda o fato de o elemento cério ter baixa toxicidade e sua ingestão não ser considerada prejudicial para a saúde, comparável ao sal de cozinha neste aspecto. Economicamente também é um elemento competitivo, já que é mais encontrado na natureza que o cobre, por exemplo. (BETHENCOURT et al., 1998)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos materiais e métodos aplicados nos ensaios foram baseados em trabalhos anteriores do Eletrocorr e em conversas com o orientador do presente trabalho Gerhard Hans Knörnschild.

4.1 MATERIAIS

Para a realização desses estudos foi essencial o uso de uma célula eletrolítica e equipamentos para aferição dos parâmetros a serem medidos durante o experimento: A voltagem variante sob corrente constante e a temperatura. O metal principal a ser estudado é uma liga de alumínio AA2024 com composição descrita na Tabela 4.1. Também foi analisado alumínio com 99,999% de pureza para fins de comparação. Os eletrólitos necessários para o experimento são NaOH e HNO₃, no pré-tratamento, ácido cítrico no papel de ácido fraco, Ce(SO₄)₂.4(H₂O) fabricado por Dinâmica Química Contemporânea (Indaiatuba – SP), e também água deionizada.

Tabela 4.1. Composição química do alumínio AA2024

Elemento	Mg	Si	Mn	Cu	Zn	Fe	Ti	Cr	Ni
Composição	1,2 a	0,5	0,3 a	3,8 a	0,25	0,6	0,15	0,1	0,05
Nominal [%]	1,8	máx.	0,9	4,9	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.

Para realização do experimento também foi usada uma fonte e um computador com software adequado para aquisição dos dados. Além disso, foram usados um termômetro, béquer de vidro, contra eletrodo de aço inox, e a própria amostra, tudo isso ligado por contatos do tipo “garra jacaré”. Para confecção da amostra com contato isolado foram usados, além da própria liga, tubos de vidro para isolar o fio, epóxi e um fio de cobre.

Todos equipamentos e vidrarias usados nos experimentos eram propriedade do laboratório Eletrocorr (UFRGS), com exceção do microscópio eletrônico de varredura que se tratava do modelo JEOL 6060 X e se localizava no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.2 MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta as etapas realizadas para realizar-se a anodização seguida de eventual análise de morfologia através de MEV. Visando comparar o efeito na liga e no Al de 99,999% de pureza as amostras seguiram o mesmo fluxo de trabalho com pequenas variações que serão descritas a seguir.

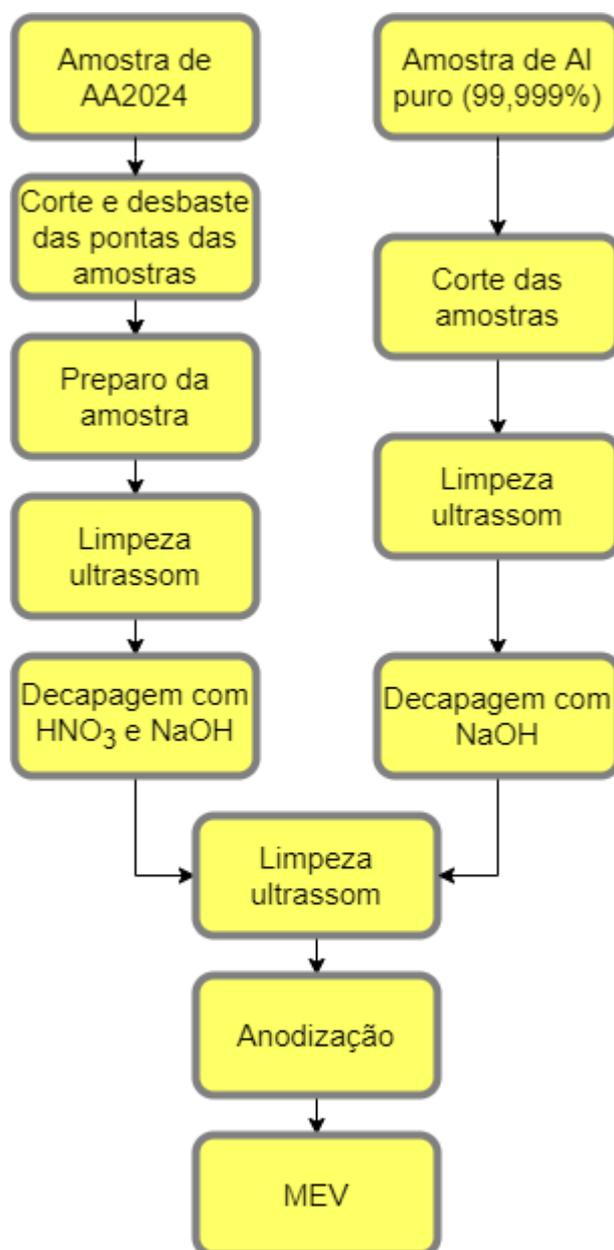


Figura 4.1. Fluxograma das etapas realizadas para realização do ensaio.

4.2.1 Preparo das amostras

As amostras de alumínio AA2024 foram cortadas e tiveram suas pontas desbastadas para evitar danos às lixas. Em seguida foram lixadas com lixa 100 *mesh* para retirada da camada cladeada e, após isso, lixas 400, 800, 1200, 2400 e 4000 *mesh* foram usadas com posterior polimento com pasta de diamante de 3 μm para obter-se uma superfície especular. Todas estas etapas descritas anteriormente foram dispensadas para o Al com 99,999% de pureza, com exceção do corte.

As amostras foram furadas com uma broca para que passasse o fio de cobre para contato, após acoplado o fio, usava-se um pequeno tubo de vidro por onde o fio poderia passar sem ter contato com o eletrólito (ver Figura 4.2). Após secar por 24 horas, os dois tipos de amostra então passaram por limpeza em ultrassom usando álcool isopropílico durante 3 minutos antes de serem submetidas ao pré-tratamento.



Figura 4.2. Amostra da liga AA2024 já montada.

Ambas amostras passaram por pré-tratamento com NaOH 20g/L durante 2 minutos a 65°C para decapagem, entretanto apenas a liga AA2024 passou por pré-tratamento com HNO₃ 30% (mássica) a 25°C durante 15 segundos. Por fim, as amostras

passavam por nova limpeza em ultrassom usando álcool isopropílico durante 3 minutos para, dessa forma, estarem prontas para a anodização.

4.2.2 Anodização

As anodizações aconteciam de forma galvanostática com densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 20 minutos, em temperatura ambiente e sob agitação. Foi registrada variação na temperatura positiva em todos ensaios realizados. O arranjo do ensaio está representado na Figura 4.3.

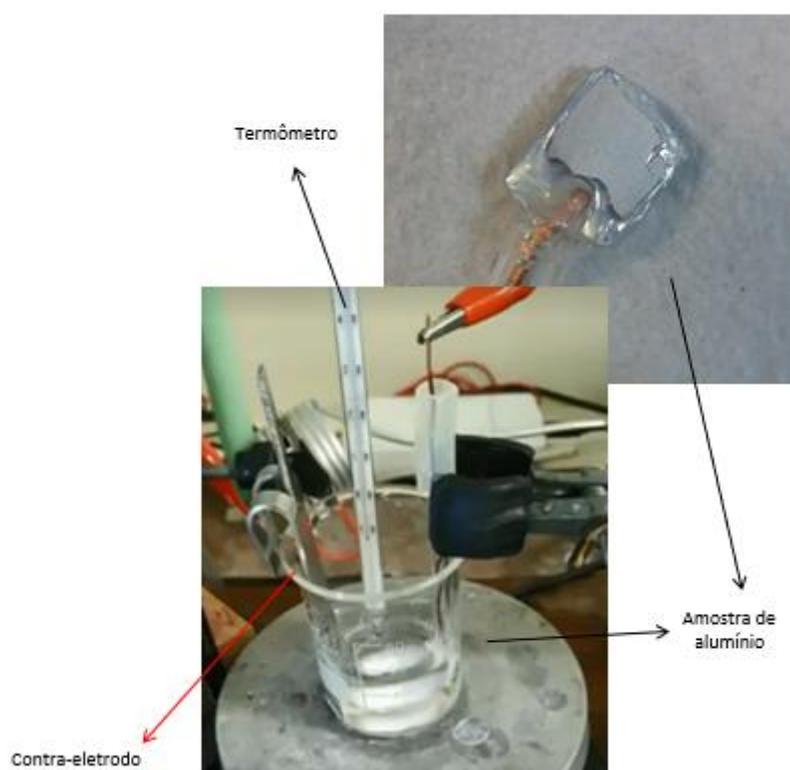


Figura 4.3. Esquema da célula eletrolítica usada no ensaio.

Com a intenção principal de entender o efeito do sulfato cérico IV ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) na anodização com ácido cítrico, sempre com concentração $0,05\text{M}$, foram realizados os experimentos descritos na Tabela 4.2. A substância K_2SO_4

foi a escolhida para que se pudesse comparar com os resultados dos ensaios usando $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, já que o potássio é pouco reativo e não teria muito impacto nas reações, podendo-se então atribuir-se comportamentos eventualmente semelhantes à atuação do ânion SO_4^{2-} .

Tabela 4.2. Esquema dos ensaios realizados com seus respectivos eletrólitos.

Eletrólito	Ácido Cítrico 0,05M + x [g/L] $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	Ácido Cítrico 0,05M + x [g/L] K_2SO_4
Al com 99,999% de pureza	x= 0,125; 0,5; 1,5 e 2,0	x= 0,13; 0,26; 0,52; e 0,78
Liga AA2024	x= 0,125; 0,25; 0,5; 1,0 e 1,5	x= 0,13; 0,26; 0,52; e 0,78

A dissolução de ambos os sais foi feita a 70°C e sob agitação durante 5 minutos, sendo usado em cada um dos ensaios 100mL da solução preparada. Após a anodização as amostras foram guardadas para análises posteriores.

As concentrações de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ foram escolhidas inicialmente baseadas nas concentrações encontradas na literatura, sendo diminuídas conforme os experimentos foram sendo realizados devido à grande reação das curvas à pequenas adições do reagente estudado. As concentrações de K_2SO_4 foram escolhidas a fim de manter-se a relação molar de SO_4^{2-} entre os dois reagentes, conforme é possível analisar-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Esquema das concentrações fixadas de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ com a concentração molar equivalente de SO_4^{2-} para seus respectivos eletrólitos.

Concentração $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	Concentração K_2SO_4	Concentração molar de SO_4^{2-}
0,125 g/L	0,13 g/L	$7,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L
0,25 g/L	0,26 g/L	$1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L
0,52g/L	0,52g/L	$3,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/L

4.2.3 Caracterização

A caracterização deste estudo se deu em torno de principalmente tentar-se entender qual o comportamento do óxido formado na superfície da liga e do alumínio de 99,999% de pureza, portanto foram analisadas as curvas de anodização formadas e a morfologia da amostra.

4.2.3.1 Curvas de anodização

As curvas de anodização foram obtidas através de um datalogger da National Instrument, conectado aos canais de saída analógicas da fonte de anodização de 300V. Os dados referentes a corrente e a voltagem foram transmitidos a um PC e analisadas pelo software de aquisição de dados NI Signal Express 2013 e posteriormente pelo Excel.

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para fins de entender-se o efeito do sulfato cérico IV no ensaio, foram realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura JEOL 6060 X no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANODIZAÇÃO

5.1.1 LIGA AA2024

O transiente de anodização resultante da análise da liga AA2024 com variação da concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ diluído em ácido cítrico demonstrou comportamento inesperado, com um estabelecimento de um patamar de relativamente baixa tensão, como é possível analisar-se na Figura 5.1. O transiente de anodização remeteu à anodização do tipo porosa, em especial no caso da concentração 1,5g/L e 0,125g/L. Além desse comportamento atípico, também se constatou diminuição deste patamar conforme aumentava-se a concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ no eletrólito.

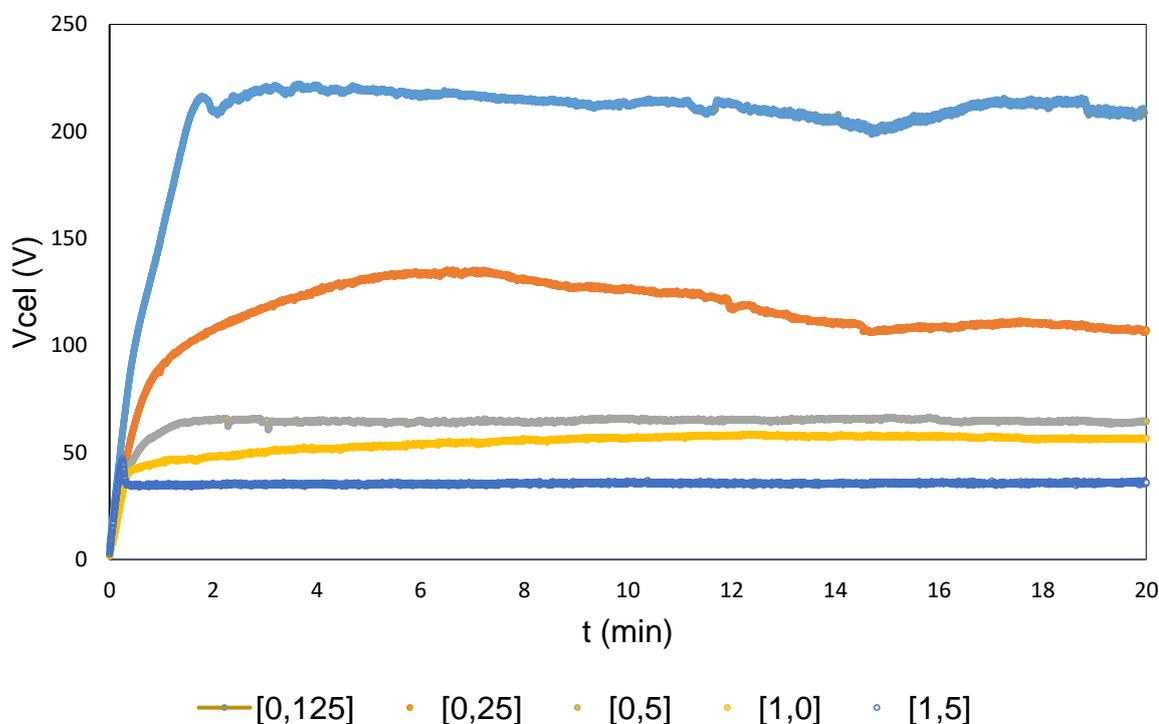


Figura 5.1. Tensão da célula em função do tempo da anodização de liga AA2024 com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e concentração (g/L) variável de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

O comportamento apresentado por essas curvas pode ser explicado pela redissolução do óxido formado no eletrólito, que não permite que a camada de óxido fique mais espessa e aumente a resistência elétrica.

Os resultados do transiente da anodização da liga AA2024 com variação da concentração de K_2SO_4 diluído em ácido cítrico foram análogos aos obtidos anteriormente no ensaio com contração variável de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$, com a diferença da maior instabilidade nos transientes, como se pode constatar no Gráfico 5.2.

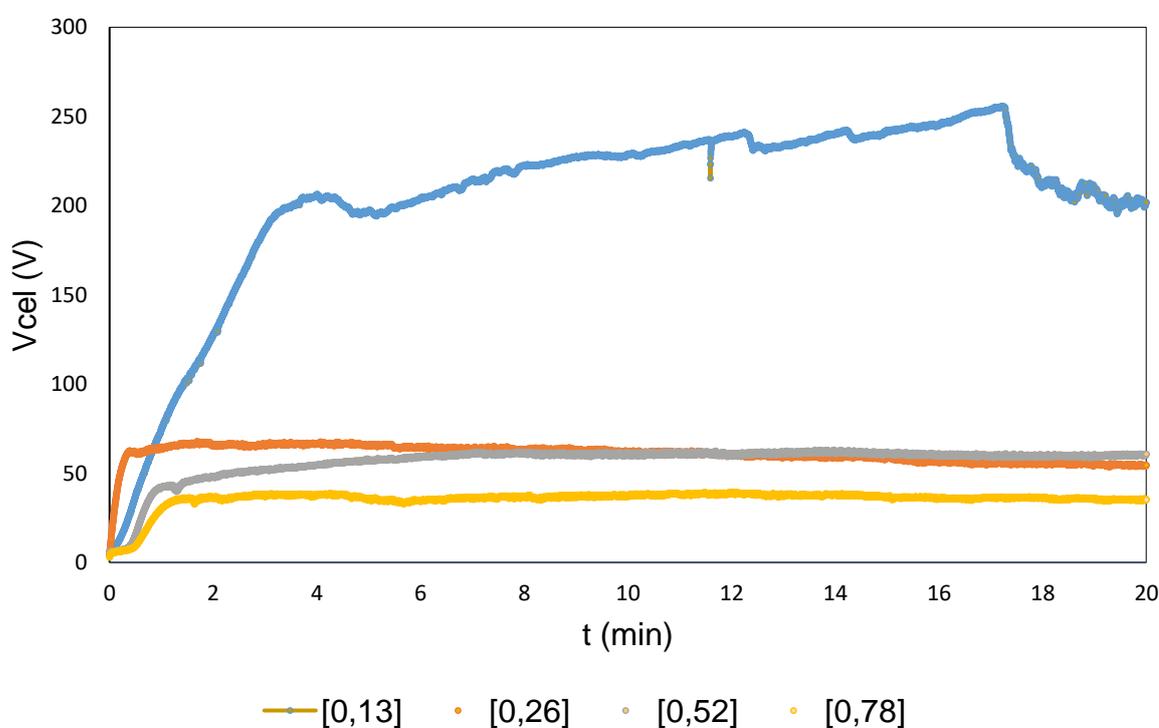


Figura 5.2. Tensão da célula em função do tempo da anodização de liga AA2024 com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e concentração (g/L) variável de K_2SO_4 .

Este comportamento sugere, novamente, que a redissolução do óxido acontece e, aparentemente, não está atrelada ao cátion de Cério, desta vez não presente no ensaio. Além disso, a grande variedade de taxas dV/dt , sem aparente relação com a concentração do reagente estudado ilustra a grande variabilidade deste processo quando aplicado a ligas.

5.1.2 Alumínio com 99,999% de pureza

Os resultados obtidos com a anodização do alumínio puro com 99,999% de pureza também foram inesperados e de acordo com o que se viu nos casos anteriores. Como se pode ver no gráfico 5.3: houve rápida subida de potencial seguida de um estabelecimento de um patamar. No caso do alumínio não ligado podemos notar uma maior estabilidade nas curvas, característica já esperada pela menor quantidade de defeitos e regiões intergranulares de fases diferentes, sítios clássicos de reações que interferem na formação da camada de óxido.

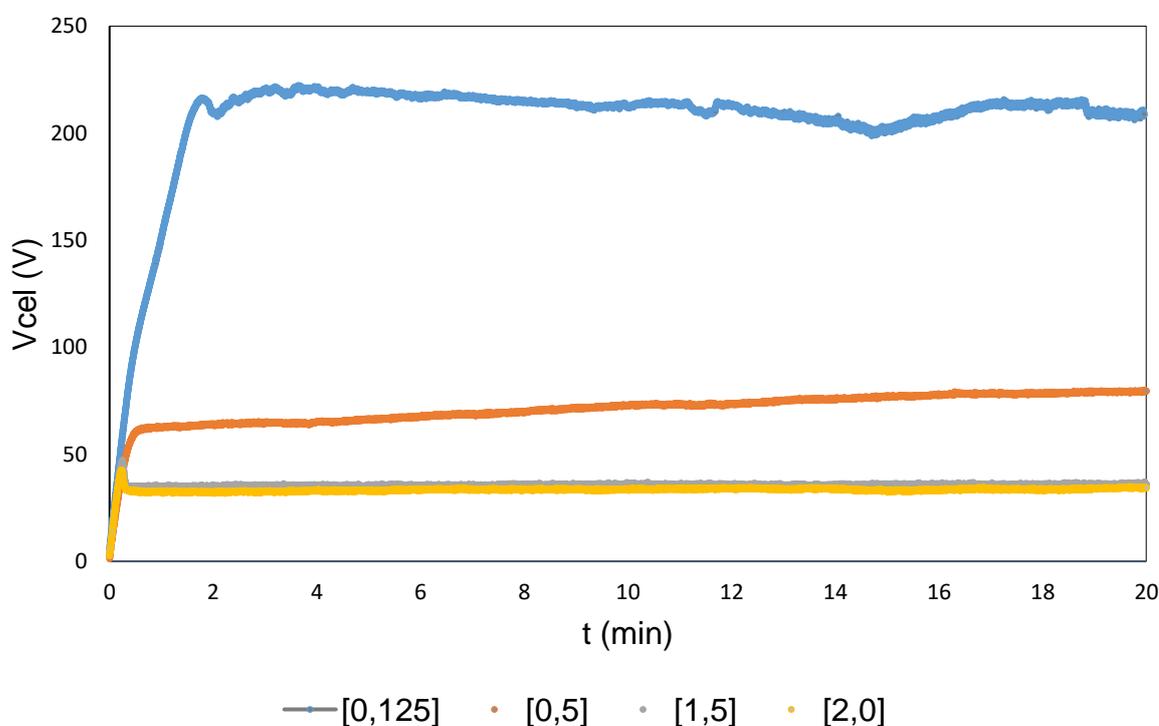


Figura 5.3. Tensão da célula em função do tempo da anodização de alumínio com 99,999% de pureza com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e concentração (g/L) variável de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Mais uma vez se pôde notar um comportamento análogo ao de formação de camada porosa em três das curvas do gráfico 5.4, que traz uma visão ampliada do que acontece no gráfico 5.3. O comportamento das curvas mais uma vez sugere redissolução do óxido, como se houvesse sido usado um ácido forte, o que não foi o caso.

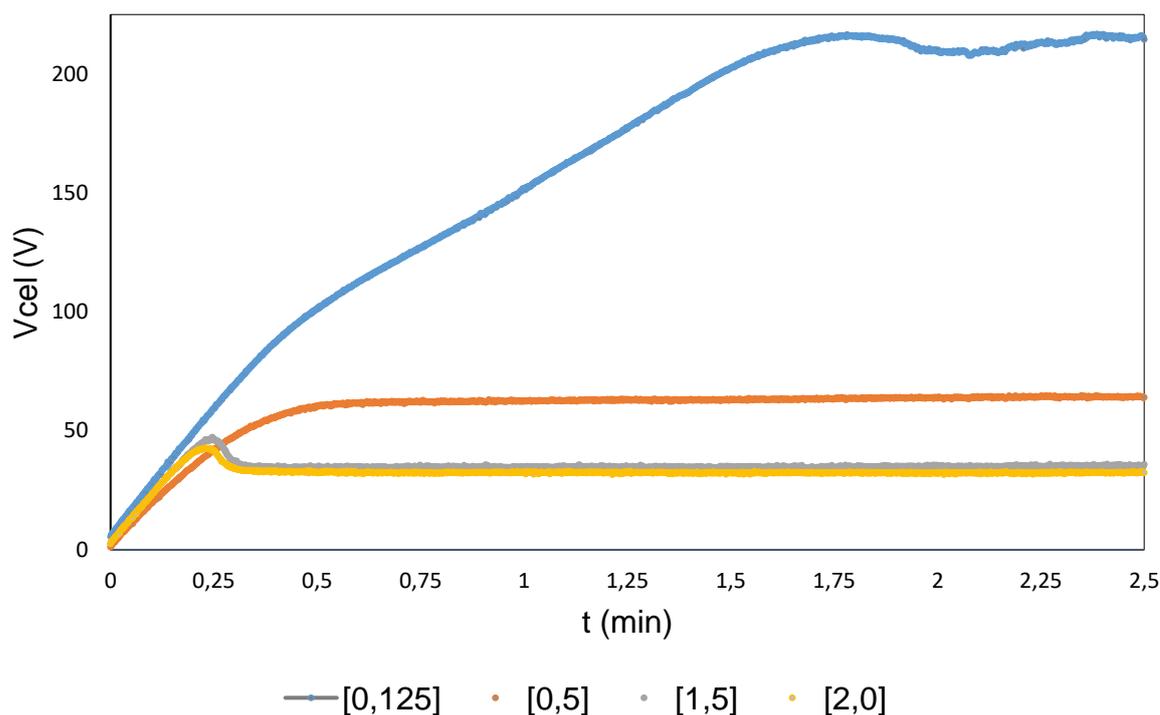


Figura 5.4. Tensão da célula em função do tempo da anodização de alumínio com 99,999% de pureza com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e concentração (g/L) variável de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$. Recorte dos 2,5 primeiros minutos de ensaio.

Analisando-se o Gráfico 5.5 podemos ver o transiente do ensaio da amostra Alumínio 99,999% de pureza com contração variável de K_2SO_4 no eletrólito. Mais uma vez o comportamento repete o que já foi visto nas outras análises, com curvas muito semelhantes às do Gráfico 5.3, em especial.

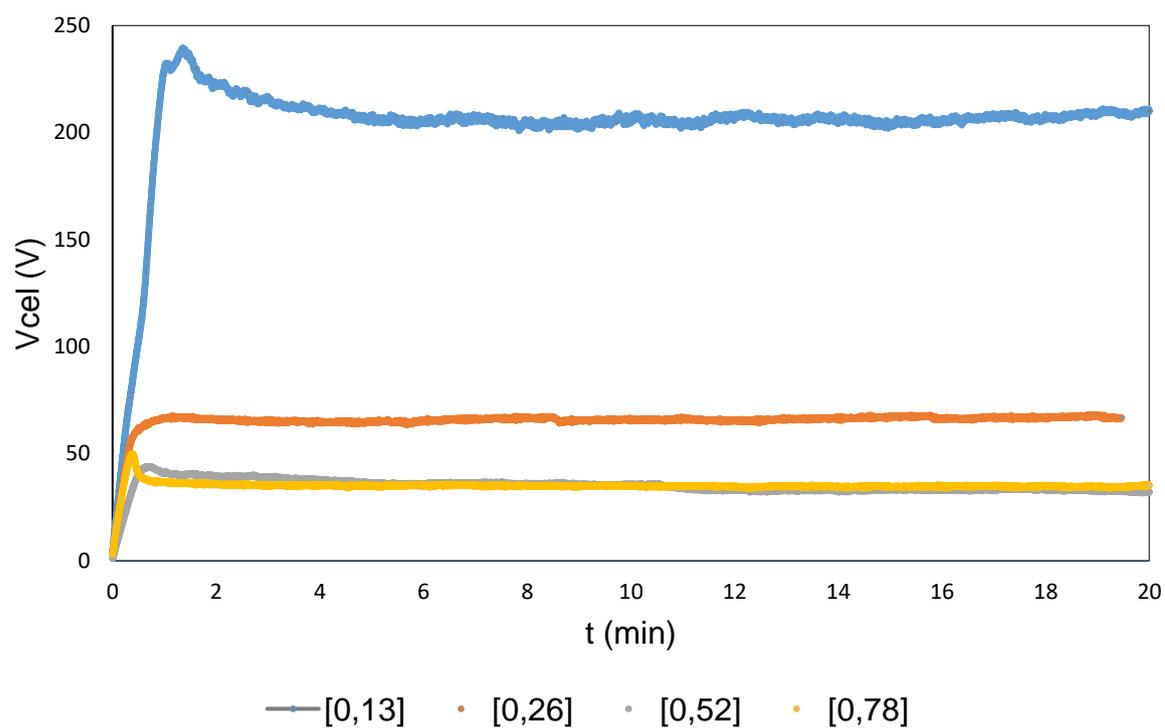


Figura 5.5. Tensão da célula em função do tempo da anodização de alumínio com 99,999% de pureza com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e concentração (g/L) variável de K_2SO_4 .

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 5.6 apresenta imagem de MEV com vista de topo do óxido anódico produzido em pureza após passar por 20 minutos de anodização com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e adição de 1,5g/L de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Essa imagem mostra que os óxidos formados foram do tipo barreira, apesar de as curvas sugerirem o contrário. As pequenas covas achatadas sugerem dissolução do óxido, confirmando o que foi visto nos gráficos.

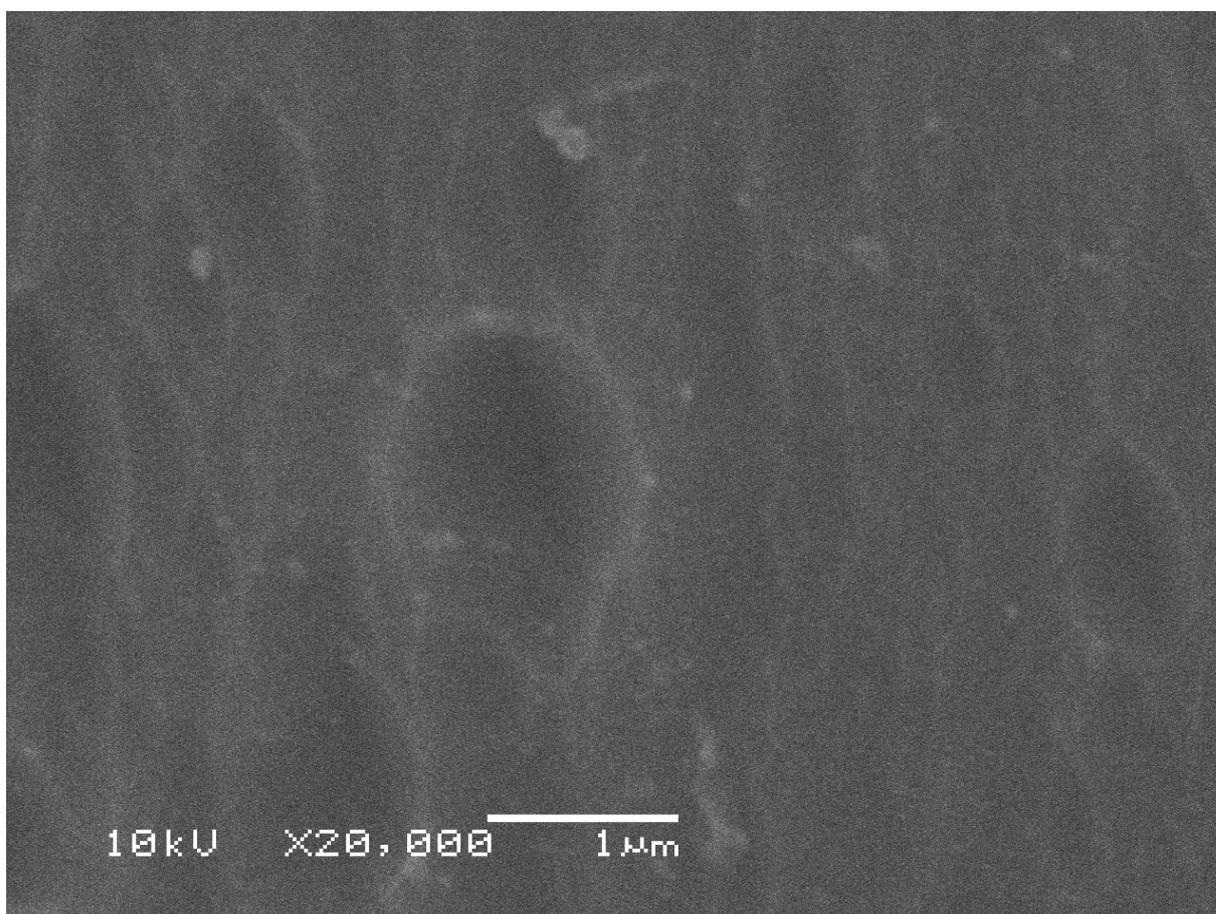


Figura 5.6. Imagem de MEV de amostra de alumínio com 99,999% de pureza após passar por 20 minutos de anodização com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e adição de 1,5g/L de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Na Figura 5.7 temos uma imagem de MEV de uma amostra de liga AA2024 que passou por 20 minutos de anodização em eletrólito 0,05M de ácido cítrico e adição de 1,5g/L de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Esta imagem mostra uma morfologia aparentemente lamelar, que seria típica de hidróxidos que se formam durante ou depois do ensaio de anodização e podem ser indícios da atividade do cério.

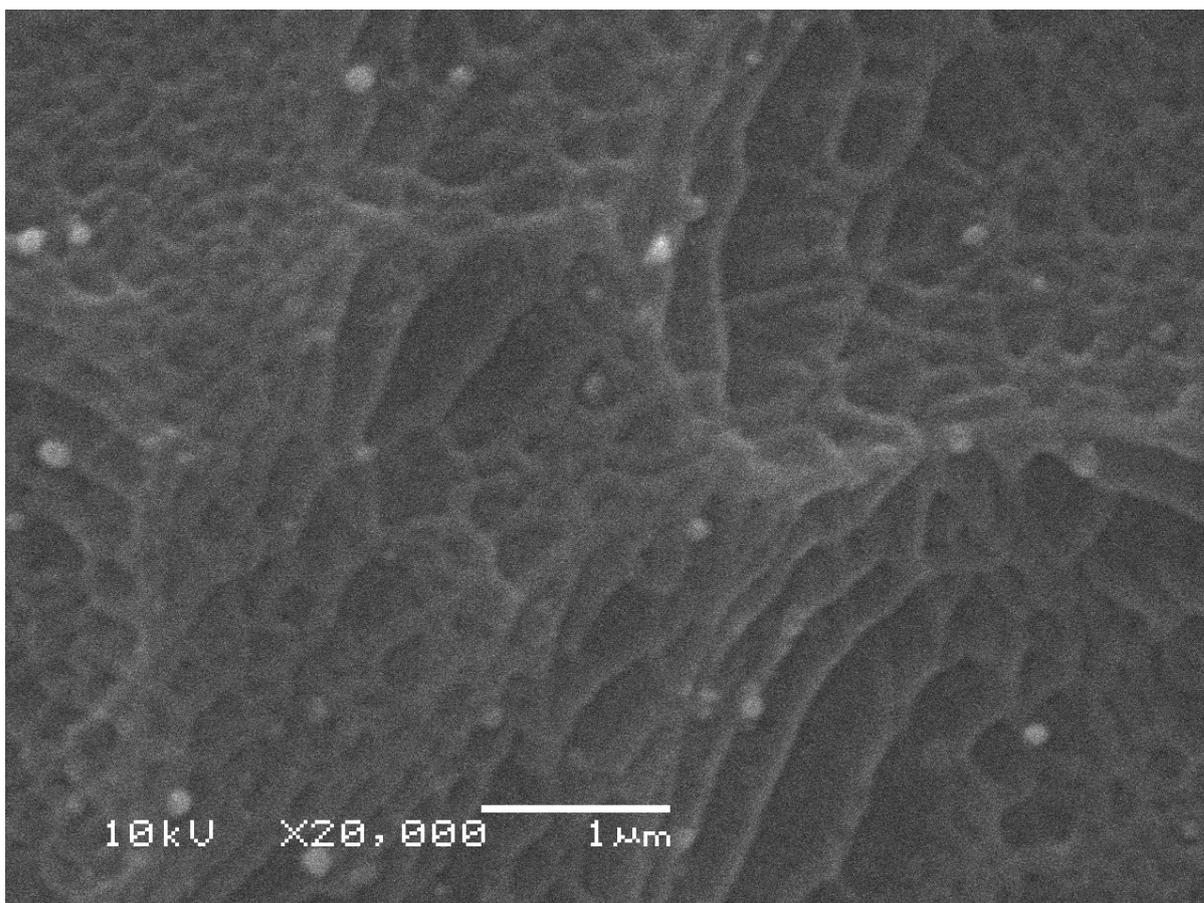


Figura 5.7. Imagem de MEV de amostra de liga AA2024 após passar por 20 minutos de anodização com eletrólito 0,05M de ácido cítrico e adição de 1,5g/L de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Não foi encontrado na literatura nenhum artigo ou tese que usasse os métodos e materiais presentes nesse trabalho, trazendo dados inéditos sobre o efeito da adição de sulfato cérico à anodização com ácidos fracos.

6 CONCLUSÕES

- Sulfato, mesmo em baixas concentrações, aumenta a solubilidade de filmes barreira de Al_2O_3
- Com adição de sulfato os transientes de voltagem se tornam parecidos com transientes de filmes porosos.
- Microscopia eletrônica mostra, porém, que o sulfato (nas concentrações usadas) não conduz a formação de filmes porosos, mas a um aumento da dissolução uniforme do filme barreira.
- Anodização até 200V (equivalente a espessura de 220nm) é possível quando a concentração de Ce^{4+} no eletrólito fica no máximo $3,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/L.
- Como ácido cítrico sem adição de sulfato de cério permite anodização barreira até >300V (equivalente a 330nm), o banho com sulfato de cério não representa uma solução ótima, sendo o problema o sulfato, não o inibidor cério.

7 TRABALHOS FUTUROS

A proposta natural de continuidade deste trabalho passa pela análise do cério em conjunto com outro ânion, como por exemplo o nitrato cérico, para que se possa comprovar que o efeito da dissolução dos óxidos, causa da pequena camada de óxido formada, seja de fato em decorrência da presença do ânion sulfato.

Mais estudos podem ser feitos ainda com as amostras, para determinar a resistência à corrosão dos filmes formados como câmara salina e imersão em solução aquosa com NaCl.

REFERÊNCIAS

- ANGÉLICO, RA. Avaliação de modelos de falhas progressivas para estruturas em material compósito. Tese para obtenção do título de Mestre em Engenharia, 2009.
- ARAUJO, JV; da SILVA, RM; KLUMPP, R; COSTA, I. O processo de anodização do alumínio e suas ligas: uma abordagem histórica e eletroquímica. *Química Nova*, v. 44, p. 999–1011, 2021.
- ATZ, NR. Estudo da anodização barreira e porosa do alumínio puro em oxalato amoniacal de niobila e outros eletrólitos. Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia, 2005.
- ATZ DICK, P. Anodização sulfúrica e resistência à corrosão da junta dissimilar entre as ligas AA7050 e AA2024 soldadas pelo método friction stir welding. Tese para obtenção do título de Mestre em Engenharia, 2017.
- BETHENCOURT, M; BOTANA, F; CALVINO, J; MARCOS, M; RODRÍGUEZ-CHACÓN, M. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*, v. 40, n. 11, p. 1803–1819, 1998.
- BUFF, H. Ueber das electrische Verhalten des Aluminiums. *Annalen der Chemice und Pharmacie*, CII, Bandes drittes Heft, p. 265–284, 1857.
- COHEN, SM. Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum. *Corrosion*, v. 51, p. 71-78, 1995.
- DOMINGUES, L; FERNANDES, J; FERREIRA, MGS. Anodização não poluente de ligas de alumínio. *Corrosão e protecção de materiais*, v. 22, nº 3, 2003.
- FIORAVANTI, A. Soldagem por FSW de ligas de alumínio alclad AA2024-T3 e AA7075-T6. Tese para obtenção do título de Mestre em Engenharia, 2008.
- HU, T; SHI, H; WEI, T; LIU, F; FAN, S; HAN, EH. Cerium tartrate as a corrosion inhibitor for AA 2024-T3. *Corrosion Science*, v. 95, p. 152–161, 2015.
- KNÖRNSCHILD, G; DICK, LFP; LEIDENS, T. Processo de anodização dupla e revestimento constituído por duas camadas de óxido de anodização. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170256
- LEE, W; PARK, SJ. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews*, v. 114, p. 7487-7556, 2014.
- SASAKI, K; ISAACS, HS. Chromate inhibition of the localized corrosion of aluminum: Measurements of electrochemical transients. v. 22, p. 501-509, 2001.

MACHADO, T; DICK, P; KNÖRNSCHILD, G; DICK, LF. The effect of different carboxylic acids on the sulfuric acid anodizing of AA2024. *Surface and Coatings Technology*, v. 383, 125283, 2020.