

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

REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO LIVRES DE CROMO E NÍQUEL  
PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS  
AA2024-T3 E CLAD-AA2024-T3 ANODIZADAS

Ma. Jéssica Salles Pinheiro  
Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre  
2024

**Jéssica Salles Pinheiro**

**REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO LIVRES DE CROMO E  
NÍQUEL PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS  
LIGAS AA2024-T3 E CLAD-AA2024-T3 ANODIZADAS**

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de  
Minas, Metalúrgica e de Materiais da  
Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul, como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutora em  
Engenharia, na área de concentração  
de Ciência e Tecnologia de Materiais.

**Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira**

**Banca examinadora:**

**Profa. Dra. Isolda Costa**

**Dra. Josiane Costa**

**Dr. Henrique Piaggio Cardoso**

**Porto Alegre**

**2024**

## AGRADECIMENTOS

Expresso minha profunda gratidão à Profa. Jane, pelo incentivo na continuação dos projetos acadêmicos desenvolvidos no LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais) a partir do trabalho realizado durante o mestrado, além da orientação e apoio nas diferentes etapas vividas nesses últimos anos, algumas das quais mais desafiadoras que o normal, devido à pandemia de COVID-19. Sua confiança em mim e no meu trabalho foi essencial para a finalização desta tese.

Agradeço pelo auxílio financeiro adjudicado a mim pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), indispensável para que a dedicação a esse projeto fosse possível ao longo de 4 anos.

Ao amigo e ex-colega de laboratório Henrique, sou grata pelo apoio durante a elaboração do nosso artigo publicado na *Surface & Coatings Technology*. Valorizo muito sua generosidade ao ter me concedido parte do seu precioso tempo livre de pai da pequena Sara. Aos amigos e colegas Júlia, Eduardo e Kymberllyn, agradeço pela parceria cotidiana no laboratório, pelas conversas e conselhos pessoais e profissionais que me ajudaram imensamente.

Aos alunos de iniciação científica: João, Gabriela, Natália, Luís, Gabriel e Leonardo, sou grata pelo apoio em parte das atividades deste trabalho desenvolvidas no laboratório ao longo dos últimos anos. A passagem de cada um por este projeto me impulsionou a buscar diferentes formas de transmitir conhecimento.

Ao meu marido, meu parceiro de vida, Benoît, a quem demonstro minha gratidão diariamente, gostaria de reforçá-la. Além do cuidado e apoio diários, ele me concedeu uma grande prova de amor assim que decidi iniciar o doutorado: preparou sua mudança da França para o Brasil para me acompanhar nesta jornada. Desde quando só nos comunicávamos à distância em razão dos limites impostos pela pandemia, seu amor, paciência e dedicação têm sido essenciais para que eu me mantenha confiante no futuro. Agradeço também à minha irmã, aos meus pais, Tânia e Diógenes, e aos meus amigos queridos, Valmir e Adriana, pelos tantos momentos de aconchego, paz, carinho e alegria, entre passeios, churrascos, mates e cafés da tarde.

Por fim, agradeço a minha querida psicóloga, Sara, pelo vínculo incrível que construímos e por ter me ajudado de diversas formas a chegar ao fim desta etapa com confiança e serenidade.

*Vivendo, se aprende; mas o que se aprende, mais,  
é só a fazer outras maiores perguntas.*

– João Guimarães Rosa

## RESUMO

A liga AA2024-T3 é utilizada há décadas pela indústria aeroespacial, por abarcar propriedades importantes para essa aplicação como baixo peso e alta resistência mecânica. O endurecimento por precipitação pelo qual essa liga passa é responsável tanto por atribuir a ela melhores propriedades mecânicas, o que possibilita seu uso estrutural, quanto por torná-la mais vulnerável frente à corrosão em relação ao alumínio puro. Assim, tratamentos superficiais que protejam suas superfícies contra processos corrosivos de forma eficaz e ambientalmente correta são necessários. A anodização é a formação de um revestimento de conversão eletrolítico que, desde que não utilize ácido crômico, é livre da toxicidade dos íons Cr(VI), que estão sendo paulatinamente proibidos. Ligas de alumínio anodizadas apresentam uma estrutura protetiva robusta, formada por uma camada de barreira e outra, que cresce a partir desta, porosa. Para atingir uma maior resistência à corrosão, a camada porosa deve ancorar outro revestimento ou ser selada. A selagem pode ser realizada com água em ebulição, processo livre de toxicidade, porém de alto consumo energético, enquanto o problema de toxicidade limita o uso das selagens térmicas com dicromatos e com sais de Ni. Logo, têm-se buscado novos métodos de selagem que possam ser realizados a baixas temperaturas e por pouco tempo, além de apresentarem a menor toxicidade possível. O presente trabalho traz contribuições acerca de uma alternativa de pós-tratamento para aumento da resistência à corrosão de camadas anodizadas da AA2024-T3 produzidas em ácido tartárico-sulfúrico (TSA). O método consiste na imersão durante 2, 5 e 10 min em soluções de  $H_2ZrF_6$ ,  $Na_2MoO_4$  e  $KMnO_4$  e soluções de  $H_2ZrF_6$ , à temperatura ambiente. Revestimentos combinando Mo-Mn, Zr-Mo e Zr-Mn também foram obtidos por imersão durante 5 min. Camadas anodizadas produzidas sobre a liga Clad-AA2024-T3 foram pós-tratadas com revestimentos de Zr-Mo-Mn por imersão durante 5 e 10 min. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), potencial em circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a partir dos quais se propuseram circuitos elétricos equivalentes (CEE), testes visuais após imersão em solução de NaCl, MEV/EDS após esse ensaio e teste de aderência à tinta. Os revestimentos obtidos foram comparados a camadas sem selagem e aqueles produzidos sobre a liga AA2024-T3 também foram comparados a selagem hidrotérmica. Os resultados indicam que o revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn formado sobre a camada de óxido de alumínio anodizado foi capaz de proteger sua estrutura porosa de forma mais eficiente que a selagem hidrotérmica e que os demais revestimentos, sendo o tempo de 10 min o que garantiu maior resistência à corrosão após 30 dias em solução de NaCl e o de 5 min considerado o mais indicado para aplicação em peças a serem pintadas, por ter apresentado maior aderência à tinta além do aumento da proteção anticorrosiva. Para a liga Clad-AA2024-T3, a deposição do revestimento de Zr-Mo-Mn durante 10 min promoveu simultaneamente maior resistência à corrosão e maior aderência. Pode-se admitir que o sistema formado por anodização em TSA seguido de revestimento de conversão de Zr, Mo e Mn é eficiente na proteção das ligas AA2024-T3 e Clad-AA2024-T3 contra corrosão.

Palavras-chave: anodização, revestimento de conversão, selagem, resistência à corrosão, MEV, XPS, EIE, aderência

## ABSTRACT

The AA2024-T3 alloy has been used for decades by the aerospace industry, as it has important properties for this application, such as low weight and high mechanical strength. The precipitation hardening that this alloy undergoes is responsible both for giving it better mechanical properties, which enables its structural use and for making it more vulnerable to corrosion than pure aluminum. Therefore, surface treatments that protect its surfaces against corrosive processes effectively and environmentally friendly are necessary. Anodizing is the formation of an electrolytic conversion coating, which, as long as it does not use chromic acid, is free from the toxicity of Cr(VI) ions, which are gradually being banned. Anodized aluminum alloys have a robust protective structure comprising a barrier layer and a porous layer that grows from it. The porous layer must be anchored to another coating or sealed to achieve greater corrosion resistance. Sealing can be carried out with boiling water, a toxicity-free but energy-intensive process, while the problem of toxicity limits the use of heat sealing with dichromates and Ni salts. New sealing methods have therefore been sought that can be carried out at low temperatures and for a short time, as well as being as toxic as possible. This work provides contributions to an alternative post-treatment method to increase the corrosion resistance of anodized layers of AA2024-T3 produced in tartaric-sulfuric acid (TSA). The method consists of immersion for 2, 5, and 10 min in H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, and KMnO<sub>4</sub> solutions and H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> solutions at room temperature. Coatings combining Mo-Mn, Zr-Mo, and Zr-Mn were also obtained by immersion for 5 min. Anodized layers produced on the Clad-AA2024-T3 alloy were post-treated with Zr-Mo-Mn coatings by immersion for 5 and 10 min. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses were carried out, from which equivalent electrical circuits (EEC) were proposed, visual tests after immersion in NaCl solution, SEM/EDS after this test, and paint adhesion test. The obtained coatings were compared to unsealed layers, and those produced on the AA2024-T3 alloy were compared to hydrothermal sealing. The results indicate that the Zr-Mo-Mn conversion coating formed on the anodized aluminum oxide layer was able to protect its porous structure more efficiently than hydrothermal sealing and the other coatings, with the 10 min time guaranteeing the greatest resistance to corrosion after 30 days in NaCl solution and the 5 min time considered the most suitable for application to parts to be painted, as it showed greater adherence to the paint besides the anticorrosion protection increasing. For the Clad-AA2024-T3 alloy, the deposition of the Zr-Mo-Mn coating for 10 min promoted greater corrosion resistance and adhesion. It can be concluded that the system formed by anodizing in TSA followed by a Zr, Mo, and Mn conversion coating efficiently protects the AA2024-T3 and Clad-AA2024-T3 alloys against corrosion.

Keywords: anodizing, conversion coating, sealing, corrosion resistance, SEM, XPS, EIS, adhesion

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1. Ligas da série 2000.....	21
2.1.1. Liga AA2024-T3 e seus processos corrosivos .....	21
2.2. Revestimentos de conversão não eletrolíticos livres de Cr(VI) sobre ligas de alumínio.....	27
2.2.1. Revestimentos de conversão contendo Zr.....	27
2.2.2. Revestimentos de conversão contendo Mo e Mn.....	37
2.3. Anodização de ligas de alumínio para obtenção de camada porosa.....	40
2.3.1. Anodização da liga AA2024-T3.....	45
2.4. Métodos de pós-tratamento da camada anodizada.....	48
3. OBJETIVOS.....	68
3.1. Objetivo geral.....	68
3.2. Objetivos específicos .....	68
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	69
4.1. Materiais.....	69
4.2. Métodos.....	70
4.2.1. Preparação das amostras para anodização.....	70
4.2.2. Anodização.....	70
4.2.3. Pós-tratamento com revestimentos de conversão .....	71
4.2.4. Selagem hidrotérmica.....	73
4.2.5. Designação das amostras obtidas .....	73
4.2.6. Caracterização e avaliação da resistência à corrosão das amostras .....	73
4.2.6.1. MEV e EDS.....	73
4.2.6.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) .....	74
4.2.6.3. Ensaio de potencial em circuito aberto (OCP) durante deposição das camadas de conversão .....	74
4.2.6.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	75
4.2.6.5. Proposição de Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE) .....	75
4.2.6.6. Comparação macroscópica de resistência à corrosão em NaCl.....	75
4.2.6.7. MEV e EDS após ensaio de imersão em NaCl .....	76

4.2.6.8. Ensaios de aderência .....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
5.1. Caracterização morfológica por MEV e EDS dos revestimentos sobre a liga AA2024-T3 anodizada .....	78
5.1.1. Análises de topo .....	78
5.1.2. Análises de seção transversal .....	92
5.1.3. Liga Clad-AA2024-T3: análises de topo .....	100
5.1.4. Liga Clad-AA2024-T3: análises de seção transversal .....	102
5.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) .....	108
5.3. Ensaios eletroquímicos.....	113
5.3.1. OCP durante deposição das camadas de conversão .....	113
5.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	118
5.3.2.1. Liga AA2024-T3 .....	118
5.3.2.2. Liga Clad-AA2024-T3 .....	127
5.3.3. Circuitos Elétricos Equivalentes .....	129
5.4. Comparação macroscópica da resistência à corrosão após imersão em NaCl ....	145
5.5. MEV e EDS após ensaio de imersão em NaCl .....	151
5.6. Aderência à tinta epóxi.....	158
6. CONCLUSÕES.....	160
REFERÊNCIAS .....	162
ANEXOS.....	180
I. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para caracterização de camadas anodizadas e seladas total ou parcialmente .....	180
II. Ensaios em névoa salina .....	186
PUBLICAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	192



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestruturas da AA2024 observadas por MEV pelos autores Liu et al. [73] (a), J. S. Pinheiro [74] (b) e Boag et al. [66](c).....	22
Figura 2 – Corrosão localizada de um precipitado da fase S apresentando o fenômeno <i>trenching</i> (a) [67], “anel” de produto de corrosão, onde a região destacada se refere aos aglomerados de precipitados catódicos (b) [85] corrosão intercrystalina (c) e ataque por esfoliação (d) [86].....	25
Figura 3 - Morfologias obtidas para ligas de alumínio com camadas de conversão à base de cromatos (CCCs) segundo dois autores diferentes: Campestrini et al., 2001 [97] (a) e M. Niknahad et al., 2010 [98] (b). ....	27
Figura 4 - Micrografias de MEV de topo de amostras tratadas em soluções de conversão de Ti-Zr por 7 min (a) e 15 min (b) [101]. ....	29
Figura 5 - Micrografias de MEV (a, c) e composição química verificada por EDS para os pontos identificados (b, d) para a liga AA6016 com revestimento de conversão de Ti-Zr após 2 min (a, b) e 5 min de imersão (c, d) [102].....	29
Figura 6 - Micrografias eletrônicas de transmissão de seções transversais de alumínio tratado em um banho de conversão de Zr por 0 (a), 180 (b) e 600 s (c) [103].....	30
Figura 7 – Micrografias eletrônicas de varredura após tratamentos por 180 s em banho de conversão de Zr em alumínio [103].....	31
Figura 8 - Micrografias de MEV da liga AA6063 com revestimento de conversão de Ti-Zr-V (a) e Cr (b). Adaptado de [108]. ....	34
Figura 9 – Espectros de XPS em alta resolução da região Zr 3d para amostras submetidas a diferentes temperaturas de pós-tratamento em água deionizada. Adaptado de [110].	35
Figura 10 – Espectros de XPS da região Zr 3d para os revestimentos de conversão à base de $H_2TiF_6$ , $H_2ZrF_6$ e silanos diretamente sobre as ligas AA6061 e AA7075 [113]. ....	36
Figura 11 - Morfologia da liga AA2024 com clad (a) e sem clad (b) com revestimento de conversão à base de $KMnO_4$ e $Na_2MoO_4$ [121]. ....	38
Figura 12 - Micrografia de MEV da liga AA7075-T6 submetida ao processo de conversão 2 (a) e 4 (b), ambos obtidos após 3 min de imersão a 20 °C e pH das soluções ajustado a 5 [54]. ....	39
Figura 13 - Desenho esquemático da expansão volumétrica durante o processo de anodização [23].....	42
Figura 14 – Esquema ilustrando a liberação de gás $O_2$ no ânodo e $H_2$ no cátodo em um processo de anodização [154].....	43

Figura 15 – Ilustração esquemática de um processo industrial de anodização [154]. ....	44
Figura 16 – Representação esquemática das etapas do processo de pré-tratamento totalmente à base de Cr que era aplicado na indústria aeroespacial europeia em 2017 [158]. .....	45
Figura 17 – Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 após decapagem em NaOH 0,5 mol/L a 40 °C por 60 s e HNO <sub>3</sub> 30% (v/v) à temperatura ambiente por 15 s (a) e após anodização em ácido sulfúrico 0,4 mol/L a 5 mA/cm <sup>2</sup> a 22 °C (b) [141]. .....	47
Figura 18 – Micrografias de MEV da liga AA7075 anodizada em TSA, em seção transversal (a) e selada hidrotérmicamente durante 20 min – imagem de topo (b) [60].	48
Figura 19 - Esquema ilustrativo das etapas do mecanismo de selagem hidrotérmica mais aceito na literatura. Adaptado de [51]. .....	49
Figura 20 - Diagramas de Bode para filmes de óxido sem selagem e com diferentes tipos de selagem após exposição a NaCl 1% [53]. .....	51
Figura 21 - Micrografias de seção transversal da liga AA2618 anodizada e selada com revestimento de Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , indicando a presença de Cr, Zr e F - obtida por EDS [58]. .....	53
Figura 22 - Efeitos combinados das cargas de superfície positivas e dimensões nanométricas dos poros da camada de óxido anódico de alumínio no transporte de espécies para dentro dos poros durante a selagem. Adaptado de [51]. .....	55
Figura 23 – Diagramas de Bode para a liga AA2024 anodizada em TSA e selada por selagem hidrotérmica (a, d), selagem térmica com Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (b, e) e selagem a 37 °C com Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c, f) comparados em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% [42]. .....	56
Figura 24 – Modelos esquemáticos das camadas da liga Clad-AA2024-T3 anodizadas pós-tratadas e seus circuitos elétricos equivalentes para sem selagem (a), selagem hidrotérmica (b) e revestimento híbrido sol-gel (c). Adaptado de [17]. .....	58
Figura 25 – Diagramas de Bode para amostras da liga AA2024-T3 anodizada em TSA selada com revestimento sol-gel híbrido (Hyb) (a, b) e pós-tratamento com Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 50 °C e selada com revestimento sol-gel híbrido (CeP Hyb) (c, d); UNS = curvas da amostra sem selagem para comparação [36]. .....	59
Figura 26 – Trincas observadas nas micrografias de MEV do revestimento de sol-gel com LiNO <sub>3</sub> após imersão em NaCl 0,1 mol/L durante 29 dias [37]. .....	60
Figura 27 - Micrografias de MEV das superfícies da liga AA2024 anodizada em TSA sem selagem (a, b) e seladas com o tratamento M-S (c, d) [49]. .....	61

Figura 28 - Diagramas de Bode comparando a liga AA2024 anodizada em TSA não selada ( <i>noseal</i> ) e selada com diferentes processos após imersão em NaCl 3.5% durante 1 h (a, b) e após 28 dias (c, d). Adaptado de [49].	61
Figura 29 – Micrografias de MEV da AA2024 anodizada em ácido sulfúrico com selagem hidrotérmica (a) e tratada com PMMO (b) após 168 h de imersão em NaCl 0,6 mol/L [189].	63
Figura 30 – Curvas de Bode variando o tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L para a liga AA7075 anodizada em TSA e pós-tratada com solução de conversão à base de $H_2ZrF_6$ 15 g/L, pH 3,5 durante 2 min [129].	64
Figura 31 - 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) [60].	64
Figura 32 - Módulo de impedância eletroquímica in situ (a $10^{-2}$ Hz) e medidas de OCP em função do tempo de imersão das amostras de AA7175 anodizadas em solução de selagem contendo $Cr^{+3}$ e $Zr_6^{-2}$ [57].	65
Figura 33 – Região Zr 3d do espectro de XPS obtido para o revestimento de $Cr^3/ZrF_6^{-2}$ sobre a liga AA7175 anodizada [57].	67
Figura 34 - Exemplos de amostras cortadas da liga Clad-AA2024-T3 (a) e AA2024-T3 (b).	69
Figura 35 – Processo de anodização em andamento (a) e célula de anodização montada, dentro do banho para manutenção da temperatura (b).	71
Figura 36 - Amostra após imersão por <i>dip-coating</i> durante 10 min na solução 2, antes da lavagem em água deionizada.	72
Figura 37 – Exemplo de amostra embutida e polida para análise de MEV da seção transversal.	74
Figura 38 – Amostra sendo pintada pelo método <i>dip-coating</i> .	76
Figura 39 – Equipamento <i>pull-off</i> para medidas de aderência.	77
Figura 40 - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e selada hidrotermicamente (b).	78
Figura 41 – Micrografias óticas da liga 2024-T3 após a etapa de decapagem prévia à anodização (a, b) e após anodização (c, d).	79
Figura 42 - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e tratada com revestimento de conversão de Zr durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).	80

Figura 43 - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).....	84
Figura 44 - Micrografias de MEV em menores magnificações da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).....	86
Figura 45 - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratada com revestimento de conversão MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-5 (c). ....	90
Figura 46 – Micrografias de MEV de seções transversais das amostras sem selagem (a) e com selagem hidrotérmica (b). ....	92
Figura 47 – Gráfico com as espessuras médias e desvios padrão das camadas anodizadas da liga AA2024-T3 com os diferentes pós-tratamentos. ....	92
Figura 48 - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras Z-2 (a), Z-5 (b) e Z-10 (c). ....	94
Figura 49 - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras ZMM-2 (a), ZMM-5 (b) e ZMM-10 (c). ....	96
Figura 50 - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-10 (c). ....	98
Figura 51 - Micrografias de MEV da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b) e 10 min (c). ....	101
Figura 52 – Micrografia de MEV da liga Clad-AA2024-T3 anodizada sem selagem, evidenciando a camada de clad e a liga AA2024-T3 abaixo.....	103
Figura 53 – Micrografias de MEV de seções transversais da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b) e 10 min (c).....	104
Figura 54 – Gráfico com as espessuras médias e desvios padrão da camada anodizada da liga Clad-AA2024-T3 com e sem pós-tratamentos. ....	105
Figura 55 – Espectros de XPS dos principais revestimentos de conversão sobre a camada anodizada da AA2024-T3 e da camada sem selagem para comparação. ....	108
Figura 56 – Região Al 2p dos espectros de XPS para SS, Z-5, ZMo-5, MM-5 e ZMM-5. ....	109
Figura 57 – Região Zr 3d dos espectros de XPS para os revestimentos Z-5, ZMo-5 e ZMM-5. ....	110
Figura 58 – Região Mo 3d do espectro de XPS para os revestimentos ZMo-5, ZMM-5 e MM-5.....	112

Figura 59 – OCP durante deposição de diferentes revestimentos de conversão sobre a liga AA2024-T3 anodizada em TSA. ....	114
Figura 60 - OCP durante deposição de diferentes revestimentos de conversão sobre a liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA. ....	116
Figura 61 - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para amostras da AA2024-T3 anodizadas em TSA sem selagem (a, b) e após selagem hidrotérmica (c, d). ....	118
Figura 62 - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras Z-2 (a, b), Z-5 (c, d) e Z-10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	120
Figura 63 - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras ZMM-2 (a, b), ZMM-5 (c, d) e ZMM-10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	123
Figura 64 – Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras MM-5 (a, b), ZMo-5 (c, d) e ZMn-5 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	125
Figura 65 - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras C-SS (a, b), C-ZMM5 (c, d) e C-ZMM10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	127
Figura 66 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento SS após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	129
Figura 67 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento SH após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	130
Figura 68 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento Z-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	132
Figura 69 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento Z-10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	133
Figura 70 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMM-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	135
Figura 71 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMM-10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	136
Figura 72 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMo-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	138
Figura 73 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMn-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	139

Figura 74 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-SS após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	141
Figura 75 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-ZMM5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	142
Figura 76 - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-ZMM10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L. ....	143
Figura 77 – Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada sem selagem (a) e selada hidrotermicamente (b), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	145
Figura 78 - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão Z-2 (a), ZMM-2 (b), Z-5 (c), ZMM-5 (d), Z-10 (e) e ZMM-10 (f), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	147
Figura 79 - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-5 (c), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	149
Figura 80 - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão C-SS (a), C-ZMM5 (b) e C-ZMM10 (c), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. As regiões destacadas foram analisadas por MEV e EDS. ....	149
Figura 81 – Superfície da amostra C-ZMM5 antes do ensaio de imersão em NaCl. ...	150
Figura 82 - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e com selagem hidrotérmica (b) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	151
Figura 83 - Micrografias de MEV da dos revestimentos Z-10 (a), ZMM-5 (b), ZMM-10 (c) e ZMo-5 (d) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	152
Figura 84 – Região livre de pites de maiores dimensões e produto de corrosão do revestimento Z-10, após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	153
Figura 85 - Micrografias de MEV a 5 kV (a-c) e a 15 kV (d-f) da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a, d) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b, e) e 10 min (c, f) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. ....	156
Figura 86 - Resultados do ensaio de aderência por <i>pull-off</i> . ....	158
Figura 87 - Diagramas de bode para camadas de óxido de alumínio poroso preparadas sob densidade de corrente constante de 16 mA/cm <sup>2</sup> e tempo de selagem de 0,5 min/μm (◇), 1 min/μm (○), 2 min/μm (□) e 3 min/μm (Δ) [208]. ....	181
Figura 88 - Diagramas de Bode (c-d) para uma camada anodizada sem (○) e com selagem (●) [180]. ....	182

Figura 89 - Modelo de circuito equivalente proposto por Gonzalez et al. e J. J. Suay et al. [180, 204]. .....	182
Figura 90 - Ilustração esquemática das correspondências de cada elemento do circuito equivalente proposto por J. J. Suay et al. [204]. .....	183
Figura 91 - Modelo de circuito equivalente proposto por O. M. Prada Ramirez et al. para camadas da liga AA2024-T3 anodizadas em TSA pós-tratadas com nitrato de Ce [46]. .....	184
Figura 92 - Modelo de circuito equivalente proposto por Yoganandan et al. para camadas da liga AA2024-T3 anodizadas e pós-tratadas com revestimento de permanganato de potássio, molibdato de sódio e nitrato de lítio (PMMO) [189]. .....	184
Figura 93 - Diagramas de Bode para a AA2024 anodizada em ácido crômico e selada com dicromatos em função do tempo de exposição a NaCl 0,5 mol/L [200]. .....	185

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nominal (% massa) para a liga AA2024 [70].	21
Tabela 2 - Percentuais atômicos dos elementos para cada fase encontrada na AA2024. Adaptado de [66].	23
Tabela 3 - Diâmetro médio de poros e espessura total da camada anódica da liga AA2524 em TSA, em função do potencial aplicado. Adaptado de [41].	47
Tabela 4 – Composição química percentual em massa da liga AA2024-T3 utilizada no trabalho, medida por FRX.	69
Tabela 5 – Nomenclaturas dadas às amostras produzidas	73
Tabela 6 - Composição química percentual em massa detectada por EDS para as regiões demarcadas e para cada ponto indicado na Figura 40.	79
Tabela 7 - Composição química percentual em massa detectada por EDS para a região demarcada e para cada ponto indicado na Figura 42.	81
Tabela 8 - Composição química percentual em massa detectada por EDS para a região da micrografia e para cada ponto indicado na Figura 43.	84
Tabela 9 - Composição química (% em massa) detectada por EDS para a região da micrografia e para cada ponto indicado na Figura 45.	90
Tabela 10 – Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras SS e SH (Figura 46).	93
Tabela 11 - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras Z-2, Z-5 e Z10 (Figura 48).	94
Tabela 12 - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10 (Figura 49).	96
Tabela 13 - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras MM-5, ZMo-5 e ZMn-5 (Figura 50).	98
Tabela 14 - Composição química percentual em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo das amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 (Figura 51).	101
Tabela 15 - Composição química (% em massa) dos pontos indicados na micrografia de MEV de seção transversal da liga Clad-AA2024-T3 (Figura 52).	103
Tabela 16 - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 (Figura 53).	104



Tabela 17 - Valores atribuídos a cada elemento dos circuitos elétricos equivalentes para os revestimentos SS e SH, ambos estudados a fim de comparação. ....	131
Tabela 18 - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos Z-5 e Z-10.....	134
Tabela 19 - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para o revestimento ZMM-5 e ZMM-10.....	137
Tabela 20 - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos ZMo-5 e ZMn-5.....	140
Tabela 21 - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10.....	144
Tabela 22 - Composição química percentual em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 82. ....	151
Tabela 23 – Composição química em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 83 e Figura 84.....	153
Tabela 24 - Composição química em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 85. ....	156
Tabela 25 – Legenda para os resultados de névoa salina conforme as normas.....	186
Tabela 26 – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas. ....	186
Tabela 27 – Fotografias das amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas em ensaio de névoa salina. ....	187
Tabela 28 – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas. ....	188
Tabela 29 – Fotografias das amostras da liga Clad-AA2024-T3 pintadas durante ensaio em névoa salina. ....	189
Tabela 30 - Legenda para os resultados de névoa salina conforme a norma.....	190
Tabela 31 – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da Clad-AA2024-T3 anodizadas. ....	190
Tabela 32 - Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da Clad-AA2024-T3 anodizadas pintadas. ....	191

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio de uso estrutural, como as da série 2000, são leves e possuem alta resistência mecânica, graças a tratamentos térmicos como solubilização e envelhecimento. Contudo, os precipitados endurecedores adicionados ao alumínio por meio desses tratamentos geram heterogeneidades eletroquímicas que tornam as ligas mais propensas à corrosão, o que implica a necessidade de métodos de proteção robustos e confiáveis [1–3]. Revestimentos de conversão utilizando cromatos, em especial aqueles com base no íon Cr(VI), foram por décadas considerados ideais para cumprir esse papel, visto que além de ótimas propriedades anticorrosivas apresentam a interessante característica de autorreparação [4]. Apesar disso, diversos estudos têm sido realizados para que esse tipo de revestimento, sabidamente tóxico ao ser humano e à natureza, seja substituído por alternativas com a menor toxicidade possível [5–8].

A anodização é uma técnica largamente utilizada para a produção de camadas protetivas dielétricas sobre o alumínio e suas ligas. Trata-se de um revestimento de conversão obtido mediante a aplicação de uma corrente ou potencial, por meio da qual o alumínio da superfície se converte em óxido de alumínio. As reações envolvidas podem ocorrer em meio ácido ou básico, embora resultem em camadas com diferentes propriedades. O tipo de eletrólito mais comum é o ácido, com o qual são produzidas camadas duplas compostas por uma camada de barreira, na interface óxido/metálico e uma camada porosa, na interface óxido/meio, de maior espessura [1, 9]. Os poros nanoestruturados dessa camada porosa devem ser eficientemente selados para que se garanta a maior resistência à corrosão possível, mas também podem atuar como uma superfície aderente, ideal para a ancoragem de outros revestimentos [10–12].

Na anodização, assim como nos demais revestimentos de conversão, empregava-se o ácido crômico visando a obtenção de camadas de alta resistência [4], havendo, portanto, o mesmo problema de toxicidade a ser enfrentado. Neste caso, no entanto, algumas alternativas estão largamente difundidas e são inclusive adotadas pela indústria aeroespacial, por apresentarem morfologia e resistência à corrosão adequadas: são as misturas de ácidos orgânicos e inorgânicos, como o ácido tartárico-sulfúrico (conforme a sigla em inglês, TSA) e o ácido bórico-sulfúrico [13–19].

O método mais tradicional de selagem das camadas porosas de óxido de alumínio é a selagem com água em ebulição, chamada selagem hidrotérmica, enquanto o mais

utilizado pela indústria aeronáutica é a selagem térmica com dicromatos [20, 21]. Mais uma vez, os conhecidos íons Cr(VI) sendo eficazes no combate à corrosão, mas problemáticos do ponto de vista sanitário e ambiental. Em selagens térmicas, o mecanismo de bloqueio dos poros, que pode ser total ou parcial, consiste basicamente na reação de hidratação da camada de alumina, cujo produto acaba por preencher a estrutura porosa, aumentando sua resistência à corrosão. Considerando a selagem apenas em água, sem a presença dos tóxicos íons Cr(VI), ainda que seja um método livre de toxicidade, demanda um alto consumo energético para o alcance e manutenção da temperatura de ebulição da água por vários minutos, por se tratar de uma reação cuja cinética é lenta. Há ainda a possibilidade de selagem com fluoretos de Ni, que, embora possa ser realizada a frio, aumentando a eficiência energética desta etapa do processo, também abarca problemas ambientais devido à toxicidade do Ni. Assim, além de maiores custos com o tratamento dos efluentes, o uso desse tipo de selagem implica riscos de alergias de pele e de diversas doenças, inclusive câncer [13, 21–26].

Portanto, uma série de pesquisas têm sido desenvolvidas para identificar substitutos para os métodos de selagem térmica, buscando aumentar a resistência à corrosão por meio de tratamentos sem Cr(VI) ou Ni [17, 19, 27–51]. No entanto, a maioria desses métodos de selagem é mais complexa e demorada comparada a uma simples imersão. Dentre os processos alternativos descritos na literatura estão aqueles que envolvem LDHs (hidróxidos de dupla camada) [27–29], inibidores de corrosão orgânicos [30], deposição eletroforética pulsada de revestimentos híbridos [31], deposição de camada atômica [32], diferentes revestimentos obtidos por sol-gel, que exigem uma etapa de cura [17, 19, 33–39, 41, 52] e aqueles com sais de cério [42–47]. Além disso, um método eficaz em temperatura ambiente é um desafio, já que uma resistência maior pode ser obtida por meio da selagem a quente em comparação com a mesma solução em uma temperatura mais baixa [53]. Estudos indicam que métodos de selagem que contêm oxianions de Mo ou Mn podem aumentar a resistência à corrosão de camadas anodizadas, pois eles podem apresentar desempenho análogo ao de íons cromato, devido às suas propriedades de metal multivalente [51, 54–56]. Soluções que incorporam  $K_2ZrF_6$  e um sal de Cr(III) a 40°C [57, 58], bem como revestimentos obtidos à temperatura ambiente a partir de soluções de  $K_2ZrF_6$  com diferentes aditivos [59] e soluções de  $H_2ZrF_6$  [60, 61] foram empregadas em ligas de alumínio anodizado para aumentar sua resistência à corrosão. Santa Coloma et al. [54] investigaram revestimentos de conversão à base de Zr,

Ti, Mo e Mn em AA2024-T3 e AA7075-T6 nuas, relatando uma melhora significativa na resistência à corrosão de ambas as ligas, o que foi particularmente notável para o revestimento de Zr-Mo-Mn. No entanto, o potencial de soluções que combinam íons de Zr, Mo e Mn como pós-tratamento a frio para ligas de alumínio anodizado permanece inexplorado.

O presente trabalho se propõe a investigar o pós-tratamento de camadas de óxido anodizado de alumínio produzidas em TSA sobre as ligas AA2024-T3 e Clad-AA2024-T3, utilizando soluções contendo  $H_2ZrF_6$ ,  $Na_2MoO_4$  e  $KMnO_4$ , à temperatura ambiente, por imersão simples. Morfologia, composição química e comportamento eletroquímico dos sistemas de proteção foram avaliados por MEV, EDS, XPS, OCP e EIE, cujas curvas foram utilizadas para a proposição de circuitos elétricos equivalentes (CEE). A resistência à corrosão de amostras que passaram por ensaios de EIE foi avaliada macroscopicamente por fotografias das áreas em contato com solução de NaCl e por MEV/EDS. Além disso, testou-se a aderência à tinta dos revestimentos com maior desempenho anticorrosivo.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Ligas da série 2000

Ligas de alumínio da série 2000 estão entre as mais antigas ligas de alumínio e são extensivamente utilizadas desde o seu surgimento. Elas passam por envelhecimento, também chamado de endurecimento por precipitação, tratamento térmico ao qual são submetidas para apresentarem propriedades finais como alta resistência mecânica específica, tenacidade à fratura, resistência à fadiga e ao desgaste, além de maior dureza em comparação ao alumínio puro, para o qual perdem em ductilidade. Elementos de liga adicionados à matriz de Al para a produção dessas ligas podem ser Cu, Mg, Si, Mn, Zn, Fe, Li e Ti [1, 2].

Junto às excelentes propriedades mecânicas atribuídas às ligas da série 2000 por tratamento térmico, entretanto, surge a vulnerabilidade à corrosão. Em linhas gerais, tal vulnerabilidade se dá em decorrência da formação de partículas de segunda fase que se formam no processo de solubilização ou no de envelhecimento, com diferenças de potencial em relação à matriz de Al. Ligas da série 2000 podem ser utilizadas em estruturas de aeronaves, rebites, rodas de caminhão, componentes de hélices, tanques de combustível, peças de suspensão, entre outras aplicações estruturais [62].

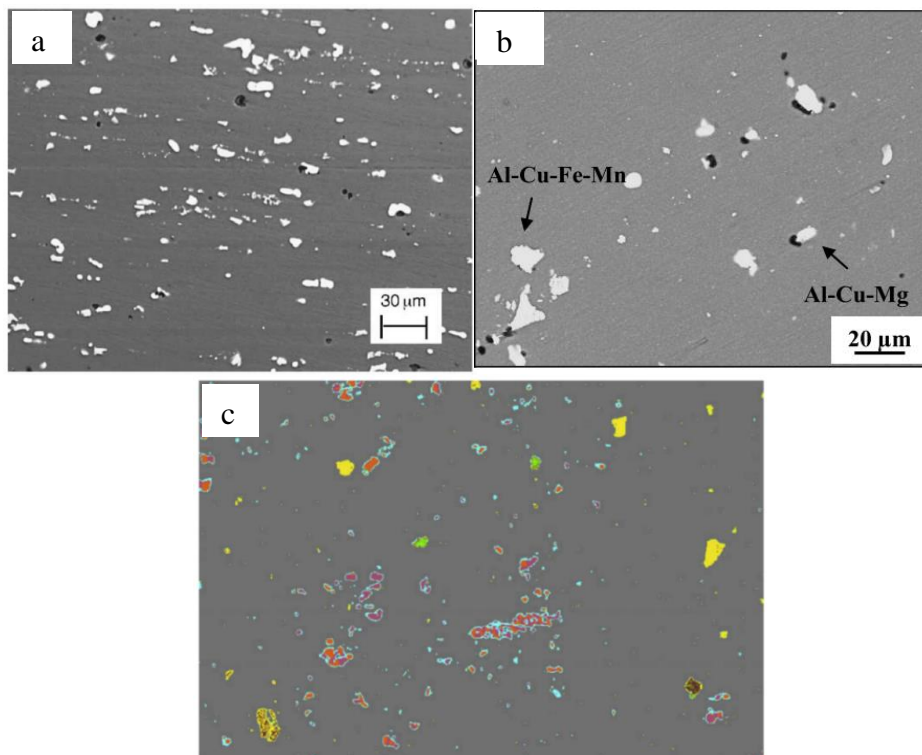
#### 2.1.1. Liga AA2024-T3 e seus processos corrosivos

Uma série de pesquisadores já investigaram a microestrutura da liga AA2024 [63–69], cuja composição nominal consta na Tabela 1 - Composição nominal (% massa) para a liga AA2024[70]. Dentre as ligas da série 2000, a AA2024 se destaca por ter diversas aplicações em estruturas de aeronaves, como asas, fuselagem, portas e leme [64]. Os elementos de liga presentes em maior quantidade nessa liga são Cu e Mg. As principais fases presentes após o tratamento térmico são a fase S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ), em microescala, e partículas  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ , em nanoescala, junto a uma quantidade significativa de outras partículas intermetálicas em microescala contendo Al, Cu, Fe e Mn, como a fase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) e partículas de  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  e  $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$ , distribuídas pela matriz de Al [65–67, 71].

**Tabela 1** - Composição nominal (% massa) para a liga AA2024 [70].

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Al
3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	0,5	0,50	0,25	0,15	0,10	Bal.

O processo de envelhecimento artificial causa uma maior precipitação nos contornos de grão, que são zonas de maior energia, o que acaba levando à formação de zonas livres de precipitados ao redor dos contornos de grão [72]. Esses intermetálicos também atuam como obstáculos ao crescimento dos grãos durante a solidificação e tratamentos térmicos subsequentes. Além disso, a distorção da rede cristalina devido à diferença de tamanho entre os átomos de Al e Cu impede o movimento das discordâncias, o que também pode contribuir para o refinamento dos grãos. Grãos menores fornecem uma maior área de fronteira de grão, que atua como barreiras ao movimento das discordâncias, fortalecendo o material [2]. Liu et al. [73] verificaram a presença de partículas com formato arredondado de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , que designaram como a fase S, junto a outras com formato irregular, contendo Al, Cu, Mn, Fe e Si, de dimensões entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ . Resultados no mesmo sentido foram encontrados também por Boag et al. [66] e pela autora deste trabalho em um estudo anterior [74]. Microestruturas observadas por MEV são apresentadas na Figura 1, sendo que a micrografia de Boag et al. [66] está em cores pois um mapeamento por microanálise de sonda eletrônica (EPMA) foi realizado para identificar com maior detalhe a composição de cada precipitado, o que pode ser verificado na Tabela 2.



**Figura 1** - Microestruturas da AA2024 observadas por MEV pelos autores Liu et al. [73] (a), J. S. Pinheiro [74] (b) e Boag et al. [66](c).

**Tabela 2** - Percentuais atômicos dos elementos para cada fase encontrada na AA2024. Adaptado de [66].

Fase	Cor	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Al matrix	Cinza	96	2	1	0	0	0
Al <sub>20</sub> (Cu,Fe,Mn) <sub>5</sub> Si (Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si)	Amarelo	77	5	0	5	10	4
Periphery	Ciano	81	12	4	0	0	0
Al <sub>10</sub> (Cu,Mg)	Verde	90	7	2	0	0	0
(Al,Cu) <sub>93</sub> (Fe,Mn) <sub>5</sub> (Mg,Si) <sub>2</sub>	Verde claro	90	3	1	2	3	1
Al <sub>2</sub> CuMg (S-phase)	Malva	61	20	15	0	0	0
Al <sub>2</sub> Cu (θ-Phase)	Laranja	70	27	0	0	0	0
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Oliva	70	18	0	1	6	0
Al <sub>3</sub> (Cu,Fe,Mn)	Marrom	73	11	0	4	10	1

Sabe-se que o alumínio e suas ligas tendem a resistir à corrosão quando em eletrólitos neutros, graças à camada natural de óxido em sua superfície, que tem de 2 a 3 nm de espessura. Trata-se de uma camada de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) amorfa, compacta, aderente e protetiva, que se forma ao reagir com o oxigênio do ar [75]. O alumínio é um metal anfótero, isto é, em meios ácidos ou básicos tenderá a corroer; o diagrama de Pourbaix para o Al puro indica que a estabilidade da camada natural de alumina ocorre dentro da faixa de pH de 4 a 8 [76]. Embora aderente e protetiva, a presença de íons agressivos, em especial cloretos, torna essa camada de óxido natural suscetível à corrosão localizada mesmo em pH neutro. Diversos tipos de corrosão podem atingir o alumínio e suas ligas: por pites, intercristalina, por esfoliação, filiforme, generalizada, sob tensão e por fadiga [77]. A principal delas é a corrosão por pites, cujo início se dá pela ruptura da camada passiva, quando ela existe [78].

Uma vez formado o pite, a tendência é o avanço da corrosão, graças à diferença de potencial entre a região anódica, acidificada, dentro do pite, e a região catódica circundante; e, devido à área anódica ser muito menor em relação à catódica, a reação tende a se intensificar [79]. Além disso, os pites podem atuar como nucleadores de trincas, que por sua vez podem ser posteriormente propagadas por fadiga – dependendo da aplicação específica da peça – portanto, a corrosão por pites em ligas de alumínio de alta resistência se torna uma questão de alta relevância [80].

Conforme reportado por Szklarska-Smialowska [78], o processo de corrosão por pites se divide em quatro etapas: a primeira se dá sobre o filme passivo e na interface filme/solução; a segunda envolve processos dentro do filme passivo; na terceira já há a formação de pites metaestáveis, iniciando e crescendo rapidamente e em potenciais

abaixo do potencial crítico de pite para, em seguida, repassivarem-se; e a quarta, em que crescem os pites estáveis, agora sim acima do potencial crítico de pite [78].

Tanto os precipitados fortalecedores da matriz quanto os intermetálicos formados na liga AA2024 são eletroquimicamente heterogêneos, o que, em última análise, confere à liga vulnerabilidade à corrosão localizada. Partículas enriquecidas em cobre atuarão como micro cátodos, facilitando a redução de oxigênio e levando à dissolução anódica da matriz ao seu redor. Segundo diferentes autores, tais processos corrosivos, que ocorrem em escala micrométrica na superfície da liga, se dão em estágios. Primeiramente a fase S está ativa, sendo dissolvidos preferencialmente o Mg e o Al presentes nessas partículas; o resultado visual é a ocorrência de pites nesses locais. Após esse estágio, a fase S se torna mais enriquecida em cobre, logo, com maior diferença de potencial em relação à matriz – mais nobre que ela. Assim, a fase S se comportará como um micro cátodo e, no estágio seguinte, a matriz que a circunda será consumida [3, 64, 65, 72, 74, 81, 82].

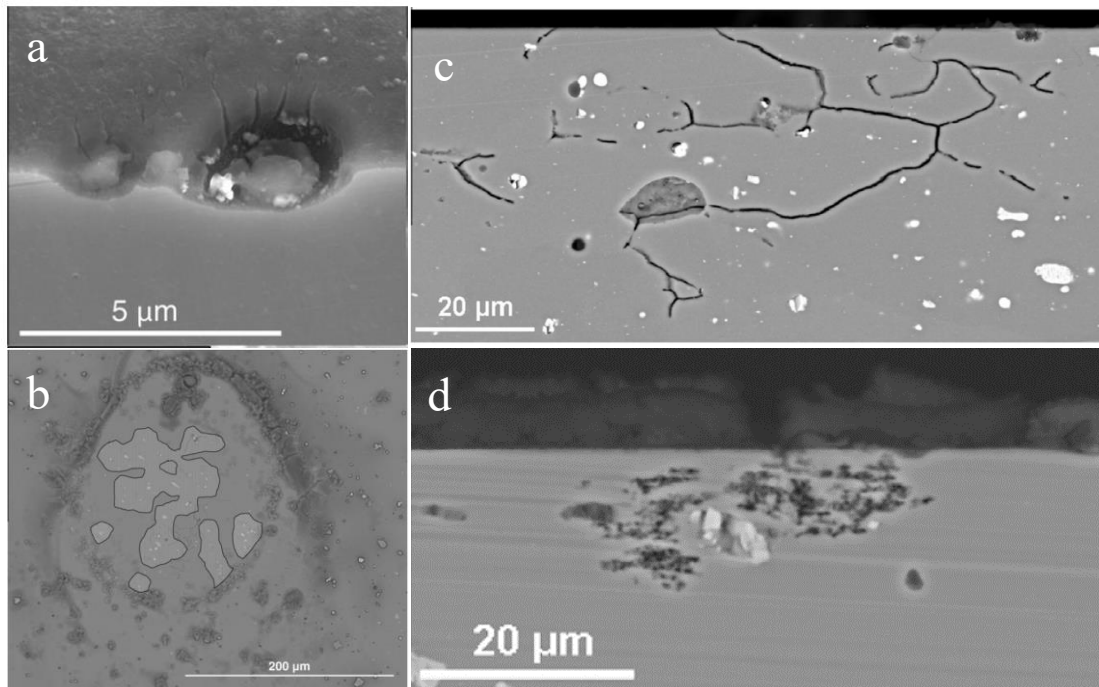
Por outro lado, segundo estudos de Zhu et al. [83], um mecanismo alternativo pode ser o responsável por gerar a morfologia observada, de corrosão preferencial ao redor das partículas da fase S. Os autores concordam que os pites têm início em precipitados da fase S, anódicos, pelo consumo dos elementos Mg e Al e a dissolução severa da matriz de Al nas periferias desses precipitados. Contudo, divergem no motivo pelo qual essa matriz de Al é dissolvida, sugerindo a hipótese de que seja pela alcalinização local resultante das reações catódicas que ocorrem quando da formação do micro par galvânico – de redução da água/oxigênio [83] – em lugar da corrosão galvânica induzida pela diferença de potencial que surge entre a partícula rica em cobre (cátodo) e a matriz circundante de alumínio (ânodo) [65]. Assim que o pH passasse de 9, segundo Zhu et al., ocorreria a dissolução química (sem transferência de elétrons) da camada de óxido de alumínio ao redor do precipitado da fase S remanescente, ao passo que a matriz de alumínio de baixo seria oxidada para a formação de uma nova camada de  $Al_2O_3$ , liberando gás hidrogênio no processo [83].

Sabe-se que a corrosão galvânica pode ser acelerada pelo aumento da razão área do cátodo-área do ânodo, e desacelerada se essa razão cai. Esse fato explica a dissolução de partículas anódicas da fase S num primeiro momento, já que inicialmente elas atuam como pequenos ânodos que, portanto, sofrem intensa corrosão galvânica, considerando a enorme área catódica correspondente à toda matriz de alumínio ao seu redor. Já no caso



das partículas compostas por Al-Cu-Fe-Mn e Al-Si, que são catódicas em relação à matriz, um ataque galvânico é induzido, porém se espalha por uma região anódica muito maior, enfraquecendo a reação de oxidação da matriz de alumínio circundante [83]. Birbilis et al. revelaram que nanopartículas da fase S menores de 5 nm se comportam da mesma forma que partículas 3 ordens de magnitude maiores se comportariam [84].

Os processos corrosivos aos quais a superfície da liga AA2024 está suscetível podem apresentar diferentes morfologias. Uma delas é resultante da corrosão localizada ao redor de partículas isoladas, que pode levar à formação de sulcos na superfície (*trenching*); outra é decorrente da chamada corrosão cooperativa, caracterizada por “anéis” de produto de corrosão, tendo como centro aglomerados de intermetálicos catódicos e partículas da fase S [67, 74, 85]. A formação desses aglomerados envolve o já mencionado enriquecimento localizado de cobre, o que aumenta a atividade eletroquímica nessas regiões, podendo conduzir as regiões anódicas aos contornos de grão, ou seja, causando corrosão intercrystalina. Eventualmente esse processo corrosivo pode evoluir para um ataque também ao interior dos grãos da matriz de alumínio, com a formação de pites abertos e corrosão por esfoliação [74, 85, 86]. A Figura 2 apresenta uma compilação de microscopias dos processos descritos.



**Figura 2** – Corrosão localizada de um precipitado da fase S apresentando o fenômeno *trenching* (a) [67], “anel” de produto de corrosão, onde a região destacada se refere aos aglomerados de precipitados catódicos (b) [85] corrosão intercrystalina (c) e ataque por esfoliação (d) [86].

Considerando as diversas possibilidades de corrosão causadas principalmente pela complexidade da composição da liga AA2024 – embora grande parte dos precipitados que a compõem sejam responsáveis por fornecer a característica indispensável de resistência à corrosão dessa liga –, enormes prejuízos em seu uso a longo prazo e em situações de falhas catastróficas podem ocorrer, além da perda gradual na resistência à fadiga [87, 88]. Logo, se faz necessária a proteção desses materiais por revestimentos eficientes e confiáveis.

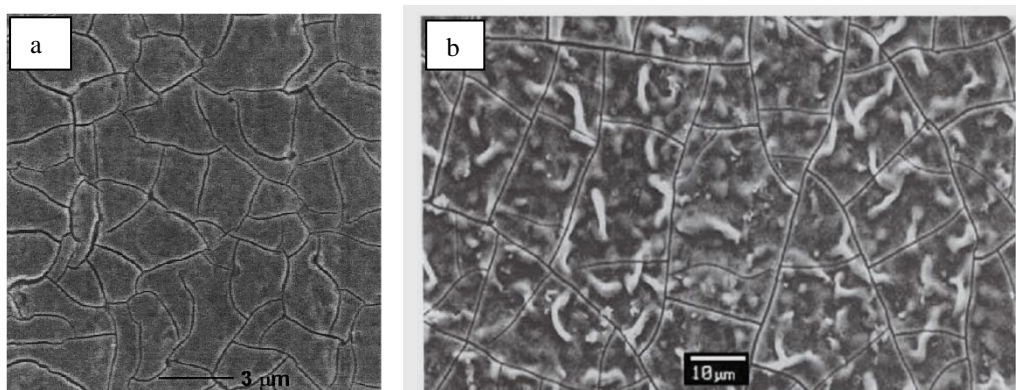
O processo de cladização é extensivamente utilizado, principalmente para ligas de Al pela indústria aeroespacial, visando diminuir a suscetibilidade à corrosão de ligas de composição mais complexa, como a AA2024-T3. Trata-se da formação de uma espécie de sanduíche, onde o preenchimento consiste na liga cujas propriedades de interesse são geralmente mecânicas e as superfícies de ambos os lados são uma liga anódica em relação a esse preenchimento: a camada “clad” [89]. Diversas técnicas podem ser empregadas para essa união de duas ligas, incluindo processos explosivos [90, 91], deposição física ou química a vapor, aspersão térmica, arco metálico blindado, cladização a laser, galvanização e revestimento por fricção [92, 93]. O último é derivado do processo de soldagem por fricção (FSW – *Friction Stir Welding*) e é considerado capaz de promover resultados superiores por atingir temperaturas inferiores às de fusão dos materiais envolvidos [94].

A camada clad, quando utilizada sem revestimento protetivo suplementar, tende a ser preferencialmente dissolvida em detrimento do núcleo, atuando como ânodo de sacrifício. Uma desvantagem observada quando esse processo é utilizado visando proteção catódica é a perda da vida em fadiga, que pode chegar a 60%, visto que a camada clad geralmente utilizada sobre ligas de alumínio endurecidas por precipitação possui composição próxima ao Al puro [95, 96]. Assim, a liga Clad-AA2024-T3 (ou Alclad-AA2024-T3) une a elevada resistência mecânica da liga AA2024-T3 e a resistência à corrosão da camada clad de Al comercialmente puro, sendo empregadas, por exemplo, em rodas de caminhão, diversos componentes estruturais em aeronaves, engrenagens de máquinas, peças automotivas, cilindros, pistões, parafusos e rebites [2]. Uma grande vantagem da cladização se revela quando se deseja proceder à anodização, visto que esse processo eletrolítico de produção de um óxido protetivo sobre uma liga com menos elementos de liga resulta em uma camada consideravelmente menos defeituosa e, conseqüentemente, mais resistente à corrosão [13].

## 2.2. Revestimentos de conversão não eletrolíticos livres de Cr(VI) sobre ligas de alumínio

### 2.2.1. Revestimentos de conversão contendo Zr

Há décadas os revestimentos de conversão com base em elementos menos tóxicos, como o Zr, têm sido estudados como alternativas à cromatização. Diversos estudos dos revestimentos de conversão baseados em íons Cr(VI) já demonstraram sua excelente resistência à corrosão, capacidade de autorreparação, além do aumento da aderência a revestimentos orgânicos, normalmente atribuído a sua característica superfície com microtrincas que possibilita o ancoramento de camadas aplicadas posteriormente. A Figura 3 traz dois exemplos de morfologias possíveis para camadas de conversão à base de cromatos (CCCs) [97, 98]. Neste subcapítulo serão apresentados os métodos e resultados encontrados até o presente momento na busca por alternativas às CCCs e considerados pela autora como mais relevantes para auxiliar na discussão dos seus resultados.



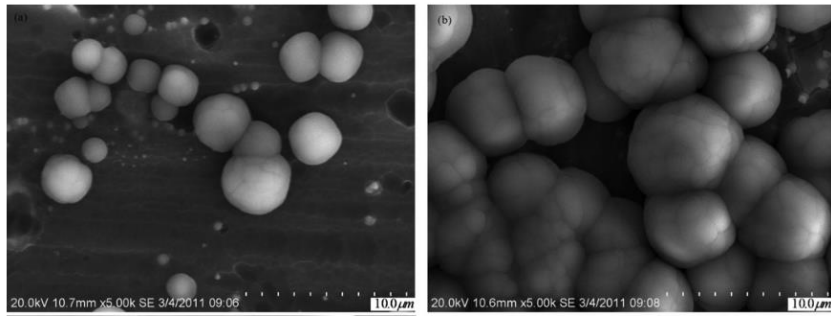
**Figura 3** - Morfologias obtidas para ligas de alumínio com camadas de conversão à base de cromatos (CCCs) segundo dois autores diferentes: Campestrini et al., 2001 [97] (a) e M. Niknahad et al., 2010 [98] (b).

Em 2018 Milosev e Frankel [99] publicaram um estudo de revisão da literatura que compila trabalhos acerca de revestimentos de conversão à base de Zr e Ti sobre substratos ferrosos e não-ferrosos; recomenda-se a leitura desse artigo para uma ampla compreensão das possibilidades existentes para esse tipo de revestimento conforme se variam os parâmetros de deposição. Lunder et al. [100] investigaram um revestimento de conversão de Ti-Zr sobre ligas de alumínio, obtendo resultados que permitiram a elucidação de seu mecanismo de deposição. O revestimento foi obtido a partir de soluções comerciais ácidas de fluorotitanato e fluorozirconato, a 25 °C, com pH de 2,9 a 4,0 e foi analisado após 90 s e 180 s de imersão, com e sem agitação. Foi observado que com o

aumento da agitação se chegou a uma condição na qual a precipitação se deu somente sobre as partículas de  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si. Também foi reportado que, mesmo sem agitação e com o pH 4, considerado o mais adequado para uma maior deposição em relação ao pH 2,9, houve uma falta de uniformidade na formação do revestimento, que precipitou somente sobre e ao redor das partículas intermetálicas catódicas em relação à matriz, em detrimento das demais regiões. Logo, as camadas de conversão formadas apresentaram variações consideráveis de espessura. Segundo os autores, a redução do pH da solução e o aumento da convecção do banho de conversão inibem o crescimento desse tipo de camada por limitar a região onde o pH consegue atingir valores suficientemente altos para que haja a deposição do óxido.

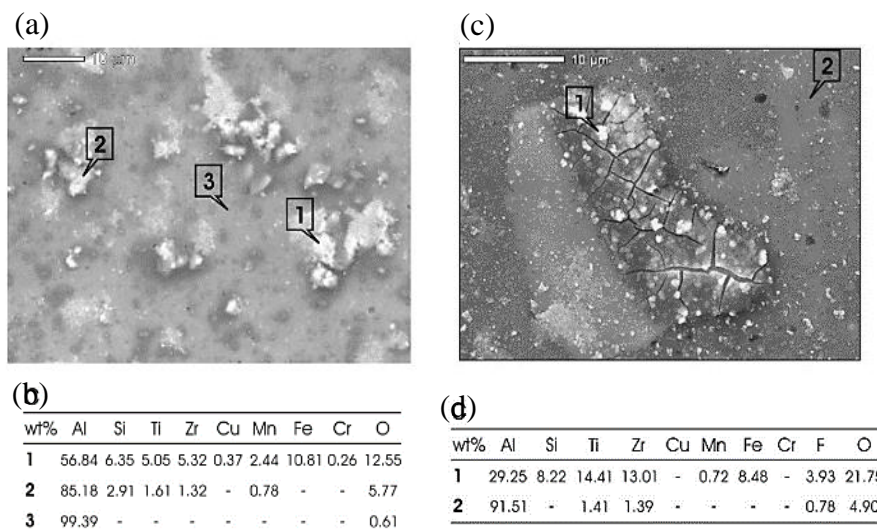
Yi et al. [101] também estudaram um revestimento de conversão de Ti-Zr sobre uma liga de alumínio, utilizando, porém, parâmetros bastante distintos daqueles escolhidos por Lunder et al. [100], incluindo a composição do banho, pois não utilizaram soluções comerciais. As amostras foram imersas na solução de tratamento por diferentes tempos, de 7 a 25 min. As composições das soluções foram de 2 a 3 g/L de  $H_2TiF_6$ , 1,5 a 2,5 g/L de  $H_2ZrF_6$ , 2 a 3 g/L de NaF e 2 a 3 g/L de ácido tânico. As análises químicas indicaram que os principais componentes do revestimento de conversão eram  $Na_3AlF_6$ , seguido pelo complexo orgânico de Ti e Al, além de alguma quantidade de  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ,  $TiO_2$  e fluoreto de titânio. A concentração de íons  $F^-$  foi aumentada pela adição de NaF, considerado um acelerador da formação do revestimento, enquanto a adição de íons  $Na^+$  levou à formação de  $Na_3AlF_6$  [101].

Para os autores [101], os íons  $F^-$  atuaram inicialmente acelerando a dissolução da alumina da superfície da liga, devido ao seu potencial corrosivo, o que auxiliou a formação do revestimento de conversão. Por outro lado, o efeito corrosivo dos íons  $F^-$  fez com que o substrato ficasse exposto à solução rapidamente. O substrato gerou canais de deslocamento e transferência de íons e elétrons, assim, a reação entre ânodo e cátodo foi acelerada, bem como o processo de formação de  $Na_3AlF_6$  [101]. Segundo este e alguns outros autores, a formação desse revestimento de conversão é um processo impulsionado eletroquimicamente, ou seja, uma microbateria é formada na superfície do substrato quando a amostra é imersa na solução de tratamento [100–102]. Na Figura 4 é possível observar as morfologias encontradas pelos autores para o revestimento estudado. A microestrutura de formato esférico foi identificada como provavelmente  $Na_3AlF_6$ , o que foi inferido a partir de resultados de EDS [101].



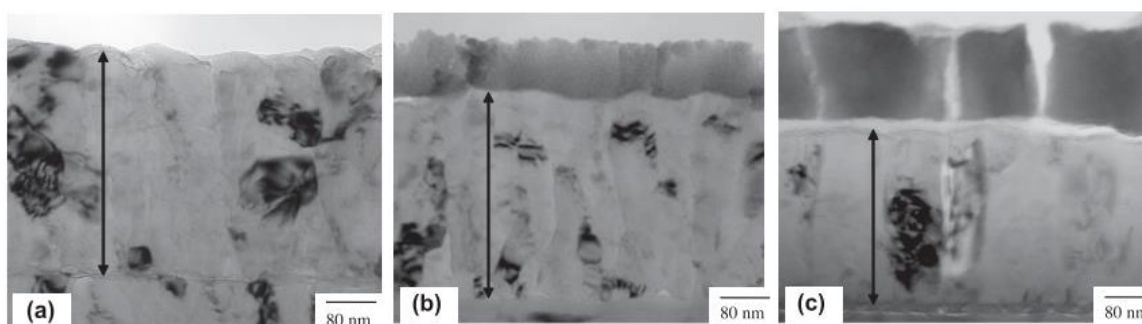
**Figura 4** - Micrografias de MEV de topo de amostras tratadas em soluções de conversão de Ti-Zr por 7 min (a) e 15 min (b) [101].

Andreatta et al. [102] estudaram um revestimento de conversão de Ti-Zr sobre a liga AA6016, à temperatura ambiente, avaliando diferentes tempos de imersão. O revestimento tinha como precursora uma solução modelo baseada em ácido fluorotitanato/zirconato, com pH 4,2, sob agitação. Após a imersão, as amostras foram agitadas vigorosamente ao ar para a remoção do excesso de solução, sem lavagem com água, seguindo para uma etapa de cura a 70 °C por 5 min. A Figura 5 apresenta micrografias e resultados de EDS obtidos. É possível observar a presença de trincas somente para o tempo de imersão de 5 min, além de uma maior heterogeneidade na deposição dos óxidos de Zr e Ti, uma vez que a quantidade ficou cerca de 10 vezes maior para as regiões contendo partículas intermetálicas de Al-Si-Fe-Mn em relação à região analisada livre dessas partículas [102].



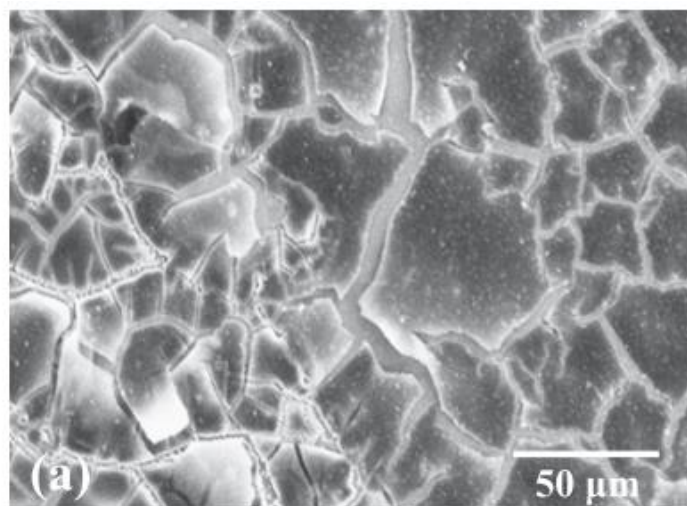
**Figura 5** - Micrografias de MEV (a, c) e composição química verificada por EDS para os pontos identificados (b, d) para a liga AA6016 com revestimento de conversão de Ti-Zr após 2 min (a, b) e 5 min de imersão (c, d) [102].

G. E. Thompson, P. Skeldon e F. O. George caracterizaram um revestimento de conversão à base de Zr sobre substratos de alumínio [103]. Os substratos foram pulverizados com alumínio ou alumínio e cobre, visando elucidar a influência desse elemento na deposição do óxido de Zr sobre o alumínio. As amostras foram imersas em banhos de conversão contendo  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{HNO}_3$ , a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  e com pH 2,6. Os revestimentos nanoestruturados obtidos após 180 s e 600 s de imersão no banho de conversão foram observados em seção transversal por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme traz a Figura 6 [103].



**Figura 6** - Micrografias eletrônicas de transmissão de seções transversais de alumínio tratado em um banho de conversão de Zr por 0 (a), 180 (b) e 600 s (c) [103].

As micrografias revelam uma camada de alumínio com grãos colunares de 440 nm de espessura (pulverizada sobre o substrato), que foi parcialmente consumida para a formação da fina camada de conversão (Figura 6 – b, c). A espessura do revestimento sobre o alumínio foi de aproximadamente 1,5 vezes a espessura da camada de alumínio que foi consumida pela oxidação durante sua formação [103]. O revestimento mais espesso formado em 600 s contém diversas trincas e se destacou do alumínio, que suporta uma camada muito fina de alumina (óxido fino e claro, Figura 6 – c). Segundo os autores, as trincas e o destacamento ocorreram devido a tensões no revestimento, provavelmente induzidas por sua desidratação e retração, seja ao ar após a secagem ou no vácuo do microscópio durante as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sugerem, ainda, que as trincas podem ter sido exacerbadas em razão do corte das amostras para análise. Imagens de MEV de topo mostraram com mais evidência as trincas formadas na camada de conversão quando este foi depositado sobre alumínio sem a presença de cobre (Figura 7). Os autores observaram que a adição de cobre ao alumínio retardava significativamente o crescimento do revestimento [103].



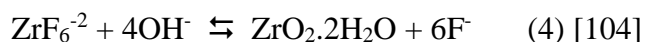
**Figura 7** – Micrografias eletrônicas de varredura após tratamentos por 180 s em banho de conversão de Zr em alumínio [103].

Golru et al. [104] estudaram a formação de um revestimento de conversão de Zr sobre a liga AA1050, variando o pH do banho (2,5/3,0/4,0/4,5/5,0) e o tempo de imersão. Por ensaios de OCP durante a imersão foi possível avaliar o comportamento da camada formada nas diferentes condições, cujos resultados foram utilizados para elaborar uma teoria sobre o que possivelmente aconteceria em cada estágio da deposição da camada de conversão. Estágio I: de 0 a 2 min de imersão os valores de OCP caíram rapidamente, o que foi atribuído à ativação da superfície, como resultado da dissolução da camada de óxido hidratada quando exposta aos fluoretos presentes no banho de conversão de Zr. Esse processo foi definido por uma reação, presente na Equação 1 [104].



No estágio II, entre 2 e 4 min de imersão, houve uma queda na taxa de redução do OCP, até ele atingir um valor mínimo e permanecer constante por um período específico. Esse estágio corresponde, segundo os autores, à precipitação e crescimento do revestimento de conversão de Zr na superfície do metal (Equação 4), devido à alcalinidade local criada pela reação de redução (Equações 2 e 3) sobre as partículas catódicas da superfície da liga. Aqui, considerou-se que a reação de formação da camada era mais rápida que a de dissolução do metal base e, após atingir um valor mínimo, o OCP se tornava constante. Também foi reportado que, com o aumento do tempo de imersão, ocorria um aumento na corrente catódica devido à formação do óxido de Zr sobre as regiões catódicas, o que equilibrava a queda do OCP causada pela dissolução anódica do alumínio no estágio inicial. Ou seja, para tempos de imersão em que o OCP se manteve

constante, inferiu-se que a camada de conversão de Zr se formou completamente na superfície de alumínio. No caso estudado pelos autores, tal comportamento ocorreu durante 1 e 2 min, dependendo do pH utilizado [104].



Já no estágio III, a mais longos períodos de imersão – de 4 a 20 min – a estabilidade deu lugar a um aumento de OCP. Os autores supuseram que esse comportamento se devia a uma deterioração da camada de conversão de Zr após um determinado tempo, que variava conforme o pH. Como o óxido de Zr precipitado tem baixa resistência a pH ácidos, faz sentido que ele sofra degradação após um tempo prolongado em contato com o banho de conversão, desnudando os intermetálicos à superfície novamente. Para o banho de pH 4,5 os estágios I e II foram prolongados, ou seja, houve maior precipitação do óxido de Zr na superfície, enquanto o estágio III foi adiado, isto é, nessas condições a suscetibilidade à deterioração do revestimento foi menor [104].

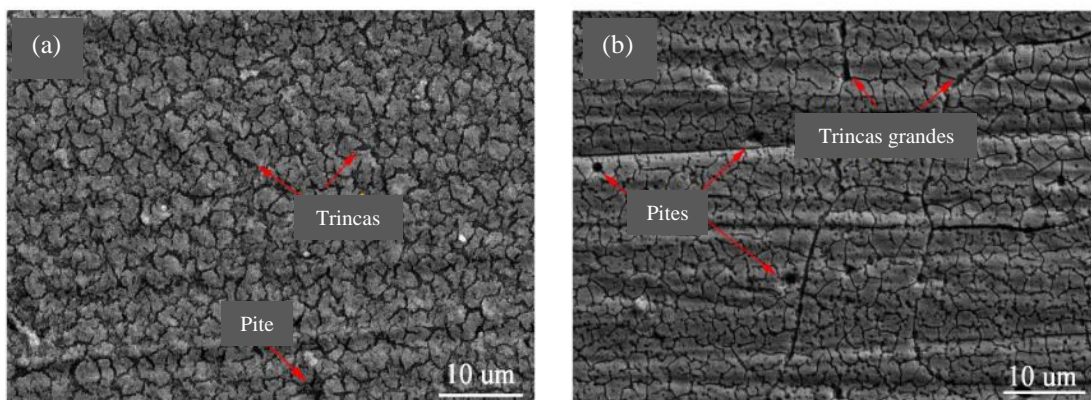
Em um estudo de G. Šekularac, J. Kovač e I. Milošev [105], foram variados os parâmetros concentração (100 a 500 ppm) e tempo de imersão (1,5 a 10 min) em soluções de conversão de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  para uma liga de Al-Si-Mg, sendo o pH fixado em 4,8. A resistência à corrosão foi considerada excelente para o revestimento obtido conforme as seguintes condições: concentração de 200 ppm e tempo de imersão de 10 min. Os autores reportaram a formação de uma estrutura bicamada para o revestimento obtido a partir da solução de 200 ppm, com uma espessura de 50 a 60 nm sobre a matriz e 130 a 150 nm sobre e ao redor de intermetálicos de Si. Enquanto Zr e O ficaram concentrados na camada mais externa, Al, F, Si e Mg foram identificados na camada mais interna do revestimento. Foi também observado que o flúor saiu do revestimento, ocasionando a transformação de  $\text{ZrF}_4/\text{ZrO}_x\text{F}_y$  em  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durante a imersão em NaCl 0,5 mol/L; a concentração de O aumentou significativamente com o tempo de imersão. Após 5 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L o revestimento apresentou trincas e pites [105].

G. Šekularac e I. Milošev [106] também estudaram o revestimento de conversão à base de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , sob os mesmos parâmetros acima descritos, sobre a liga AA3005 – que



contém como principal elemento de liga o Mn (1,0 - 1,5% em massa). Foi observada uma estrutura em três camadas e com espessura variando de 30 nm na matriz a 200 nm sobre e ao redor de intermetálicos. Na região superior do revestimento foi detectada maior quantidade de Zr e O, enquanto a inferior ficou mais rica em Al, F, Mn e Mg. A partir dos resultados de impedância eletroquímica se atribuiu um efeito de autorreparação (ou *self-healing*) e um desempenho em resistência à corrosão igual ou superior aos revestimentos de conversão à base de cromo. A morfologia do revestimento, diferentemente do estudo mencionado anteriormente, que apresentara trincas que se intensificaram após 5 dias em NaCl, se manteve sem trincas ou pites após esse intervalo. Segundo os autores a camada tripla ficou mais espessa e densa após 5 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. Os autores indicaram que o Mn presente na liga atuou junto ao Zr do revestimento de conversão, possibilitando uma proteção ativa e o mencionado efeito de autorreparação, pela sua incorporação na região inferior do revestimento. Em razão dos promissores resultados relacionados ao Mn, foi sugerida a sua inclusão em futuras formulações para a obtenção de revestimentos de conversão de Zr [106].

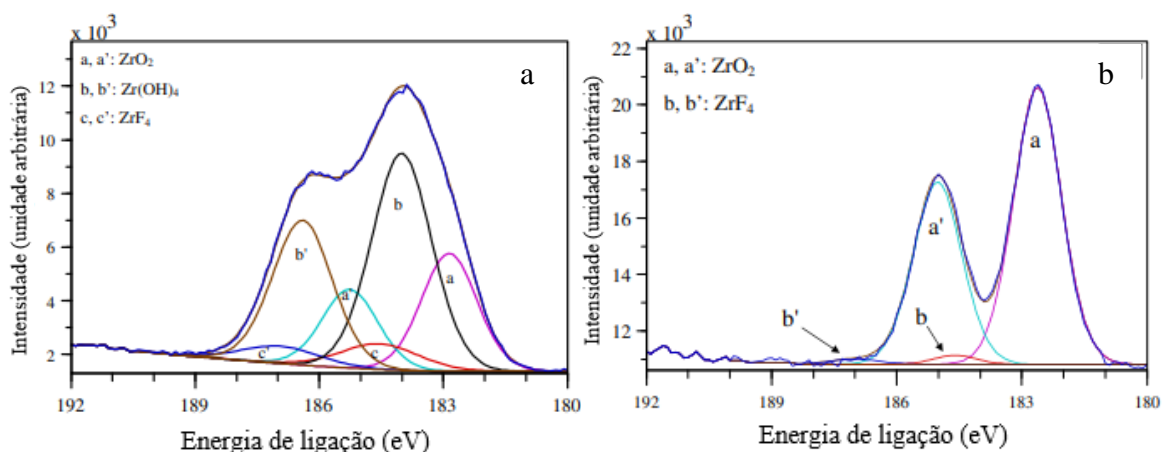
Zhu et al. [107, 108] estudaram um revestimento de conversão de Ti, Zr e V; no mais recente estudo os autores o compararam a um revestimento de conversão de Cr. Semelhanças entre ambos foram reveladas em termos de proteção da liga AA6063 contra a corrosão, além de um incremento em aderência à tinta epóxi. O revestimento de Ti-Zr-V foi aplicado à temperatura ambiente, durante 50 s, com pH ajustado a 2,8, enquanto para o revestimento de Cr se utilizou uma solução comercial com pH 2, por 5 min, também à temperatura ambiente. Após ambos os tratamentos, as amostras passaram por uma etapa de secagem em estufa a 80 °C por 8 min. As morfologias obtidas pelos autores podem ser observadas na Figura 8. A aderência à tinta epóxi foi avaliada e considerada equiparável entre os dois revestimentos de conversão, o que se atribuiu à alta rugosidade e baixo ângulo de contato das superfícies submetidas a ambos os tratamentos, além da formação de ligações de hidrogênio e/ou ligações químicas com a camada de epóxi. Os autores reportaram uma maior resistência à corrosão para o revestimento de conversão de Ti-Zr-V sobre a liga AA6063 comparado ao revestimento de conversão de Cr. Por XPS os autores verificaram que na região Zr 3d o espectro apresentou um pico em 182.8 eV e outro em 185.0 eV, o que reportaram corresponder respectivamente a ZrO<sub>2</sub> e ZrF<sub>4</sub> [108].



**Figura 8** - Micrografias de MEV da liga AA6063 com revestimento de conversão de Ti-Zr-V (a) e Cr (b). Adaptado de [108].

Q. Liu et al. [109] investigaram um revestimento de conversão de Ti/Zr, obtido por imersão simples a 40 °C durante 7 min em soluções de  $K_2ZrF_6$  5 g/L,  $K_2TiF_6$  3,5 g/L, NaF 2,5 g/L e ácido fosfônico aminotrimetileno (ATMP) 2 g/L, com pH ajustado a 3,5. A liga de alumínio estudada foi a 7A52, de alta resistência mecânica, cujos principais elementos de liga são Zn e Mg. Os autores reportaram um aumento tanto de resistência à corrosão quanto de aderência à tinta epóxi. A maior resistência ao arrancamento por *pull-off*, que passou de 7,97 MPa a 16,23 MPa, foi atribuída à maior rugosidade superficial atingida com o revestimento em relação à liga sem tratamento e somente decapada.

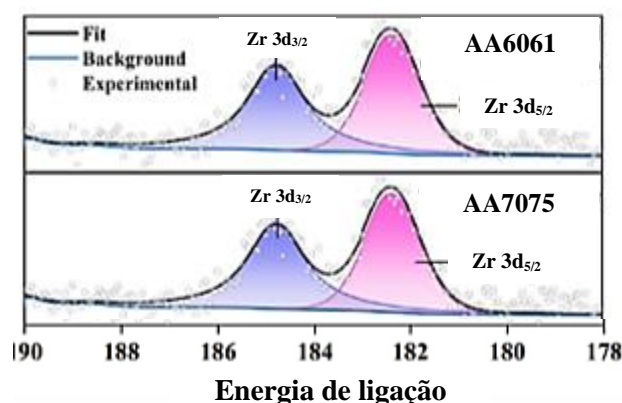
Revestimentos à base de soluções comerciais contendo Cr e Zr sobre a liga AA2024-T3 foram estudados por J. Qi et al. [110]. Os revestimentos foram obtidos por imersão de 5 s a 10 min na solução de pH 3,9 a 40 °C. Reportou-se uma diferença de composição, aferida por XPS, conforme o pré-tratamento utilizado e a temperatura da água deionizada (20 ou 40 °C) na qual as amostras eram imersas após passarem pela solução de conversão. Na região Zr 3d do espectro os resultados foram comparados à base de dados NIST [111]. Os picos Zr 3d<sub>3/2</sub> e Zr 3d<sub>5/2</sub> identificados respectivamente nas energias de ligação de 186,9 e 184,5 eV foram associados a  $ZrF_4$ , aqueles em 186,4 e 184,0 eV foram atribuídos ao  $Zr(OH)_4$  e, em 185,3 e 182,9 eV, ao  $ZrO_2$ . Para o mesmo pré-tratamento e tempo de imersão de 5 min, no revestimento obtido após o pós-tratamento em água a 40 °C foi detectada a presença de  $Zr(OH)_4$ ,  $ZrO_2$  e  $ZrF_4$  (Figura 9-a), enquanto naquele obtido após o pós-tratamento em água a 20 °C foi reportado que principalmente  $ZrO_2$  estava presente, com um teor mínimo de  $ZrF_4$  (Figura 9-b) [110].



**Figura 9** – Espectros de XPS em alta resolução da região Zr 3d para amostras submetidas a diferentes temperaturas de pós-tratamento em água deionizada. Adaptado de [110].

Moreira et al. [112] investigaram revestimentos de conversão de Zr obtidos por deposição eletro-assistida sobre a liga AA2024, comparando-o à deposição sobre o alumínio puro. Soluções de 0,1 g/L de  $H_2ZrF_6$  e pH 3,5 foram utilizadas para as aplicações do revestimento pelo método eletroquímico potencioestático – sob -1 V e -1,5 V em relação ao OCP – e por dip-coating, ambos durante 4 min. Uma etapa de envelhecimento de 2 h a 100 °C sucedeu os processos de deposição. Ainda que os revestimentos nanoestruturados tenham apresentado diferenças de morfologia conforme o substrato, método de obtenção e potencial aplicado, segundo a interpretação dos autores para os espectros de XPS, todos apresentaram picos característicos na região de Zr em alta resolução condizentes com a presença de  $ZrO_2$ , com quantidades residuais de complexos fluoretados. As energias de ligação reportadas foram de 182,5 eV e 185 eV para Zr 3d<sub>5/2</sub> e Zr 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente.

Zhan et al. [113] estudaram recentemente um revestimento de conversão à base de  $H_2TiF_6$  e  $H_2ZrF_6$  e etoxissilano, em solução de pH 3,9, obtido por imersão durante 30 a 150 s, a 35 °C, sobre as ligas AA6061 e AA7075. Os revestimentos resultantes foram analisados por XPS, apresentando espectros Zr 3d em alta resolução com picos centrados em 182,34 eV e 184,75 eV. Essas energias de ligação foram associadas a  $ZrO_2$  e  $ZrF_4$  (Figura 10).



**Figura 10** – Espectros de XPS da região Zr 3d para os revestimentos de conversão à base de  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e silanos diretamente sobre as ligas AA6061 e AA7075 [113].

Diante dos estudos citados, pode-se pontuar algumas considerações que já estão consolidadas. A formação dos revestimentos de conversão de Zr é um processo impulsionado eletroquimicamente, sendo a alcalinização localizada ao redor das partículas catódicas o evento imediatamente precedente à deposição [101, 103]. A camada de alumínio do substrato é parcialmente consumida para a formação da fina camada de conversão, que frequentemente apresenta falta de uniformidade [54, 100–102, 104]. A redução do pH e o aumento da agitação do banho de conversão levam a condições desfavoráveis ao crescimento da camada de conversão [100]. Enquanto isso, o aumento do tempo de imersão reduz progressivamente a diferença de potencial entre os intermetálicos e a matriz de Al, que pode ser até mesmo eliminada para tempos mais longos (5-10 min), condições nas quais se formam revestimentos capazes de cobrir as superfícies em sua totalidade e, assim, aumentar o poder anticorrosivo da liga [103, 106].

Por outro lado, a nucleação e propagação de trincas é recorrente em revestimentos de conversão de Zr, sobretudo devido a tensões no revestimento, causadas por processos de desidratação e retração da camada de óxido formada, intrinsecamente frágil. Elas são observadas principalmente após tempos mais longos de imersão nos banhos de conversão (acima de 5 min) [103, 104] e podem ser exacerbadas tanto pelo processo de secagem quanto pelo de corte das amostras para análises de microscopia [103]. Um efeito de autorreparação (*self-healing*) foi sugerido para explicar o comportamento do revestimento à base de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  durante 10 min sobre a liga AA3005, onde o Mn presente na liga, segundo os autores, teria atuado em sinergia com o Zr do revestimento de conversão, protegendo o substrato ativamente pela sua incorporação na região inferior do revestimento [106].

### 2.2.2. Revestimentos de conversão contendo Mo e Mn

Tanto Mn quanto Mo são agentes oxidantes com capacidade para robustecer o óxido natural de ligas metálicas e seus ânions podem ser reduzidos a produtos insolúveis e precipitar sobre camadas de óxido, aumentando ainda mais a proteção da liga contra corrosão [54]. Sabe-se que o Mo atua como inibidor de corrosão quando está na solução como  $\text{Mo}^{+6}$ , por ser um agente oxidante cujos produtos de redução são estáveis, promovendo a passivação de camadas e consequente proteção anticorrosiva ao metal [8, 114–116].

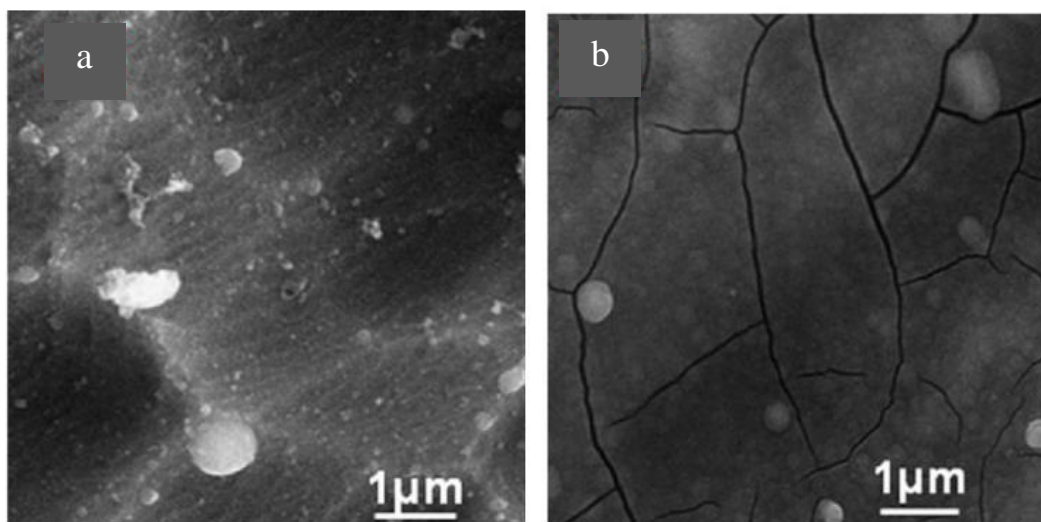
O manganês tem sido utilizado em revestimentos de conversão principalmente por ser um elemento quimicamente semelhante ao cromo, em termos estruturais e eletrônicos [54, 117–119]. S.A. Kulinich et al. [120] estudaram o crescimento de camadas de conversão de permanganato (PCCs, segundo a sigla em inglês) contendo 0,1 mol/L de  $\text{KMnO}_4$  e 0,05 mol/L de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , com pH próximo a 9, por períodos de 1 a 210 min, a 25 °C sobre a liga AA2024. Por análises de XPS, concluíram que o processo resulta na deposição de  $\text{MnO}_2$  primeiramente sobre as partículas intermetálicas presentes na liga – por serem em sua maioria catódicas em relação à matriz de alumínio – seguida da nucleação e crescimento do filme no restante da superfície. Foi avaliada a influência da temperatura entre 25 e 68 °C; o processo se mostrou lento à temperatura ambiente e mais rápido a temperaturas mais altas, além de ser autolimitado a aproximadamente 150 min [120].

Trincas foram observadas em regiões mais espessas do filme, formadas sobre as partículas intermetálicas maiores, o que não se observou sobre a matriz, onde o filme formado foi considerado pelos autores mais uniforme e significativamente mais fino [120]. Essa aparente heterogeneidade difere da característica das camadas de conversão de cromo (CCCs), que apresentam maior espessura e formam trincas ao longo de toda superfície após secagem; além disso, a não detecção de quantidade significativa de  $\text{MnO}_4^-$  aprisionado pelo filme em crescimento foi considerado um fator limitante à capacidade de autorreparação do revestimento. Dessa forma, os autores apontaram para a possibilidade de diferentes mecanismos de falha na proteção contra corrosão dos PCCs em relação aos CCCs [120].

Yoganandan et al. [121] também estudaram revestimentos de conversão de permanganato (PCCs), que foram obtidos por imersão simples em soluções alcalinas de

$\text{KMnO}_4$  (6 g/L),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (1 g/L),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (10 g/L) e  $\text{LiNO}_3$  (2 g/L) durante 5 min a  $80 \pm 2$  °C. Os substratos utilizados foram chapas da liga AA2024 com e sem clad. Para a liga sem clad, os autores observaram a presença de trincas ao longo da superfície, sobre a qual se precipitaram aglomerados esféricos, à semelhança do que já havia sido reportado por Gabe et al. [114]. O mesmo depósito foi observado para a liga com clad, porém a superfície ficou livre de trincas. Amostras da liga sem clad apresentaram maior quantidade de Mn e Mo e o revestimento formado ficou mais espesso, fator responsável pela formação das trincas, segundo os autores, devido à evaporação de água durante o envelhecimento das amostras. As micrografias encontradas podem ser observadas na Figura 11 [121].

Por espectroscopia Raman e XPS, os autores identificaram diferentes óxidos de Mn, como  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , óxidos de Mo como  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ , além de óxidos mistos de Mn, Mo e Al. A maior resistência à corrosão foi observada para a liga com clad coberta pelo revestimento de conversão, embora ambas tenham apresentado duas constantes de tempo em ensaios de EIE, indicando se tratarem de revestimentos protetivos. Os picos na região Mo  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$  do espectro XPS foram medidos em energias de ligação de 236,2 eV e 233,3 eV, respectivamente. Foi reportado um deslocamento químico típico de compostos de  $\text{Mo}^{+6}$ , atribuído a  $\text{MoO}_3$ /polimolibdato [121].

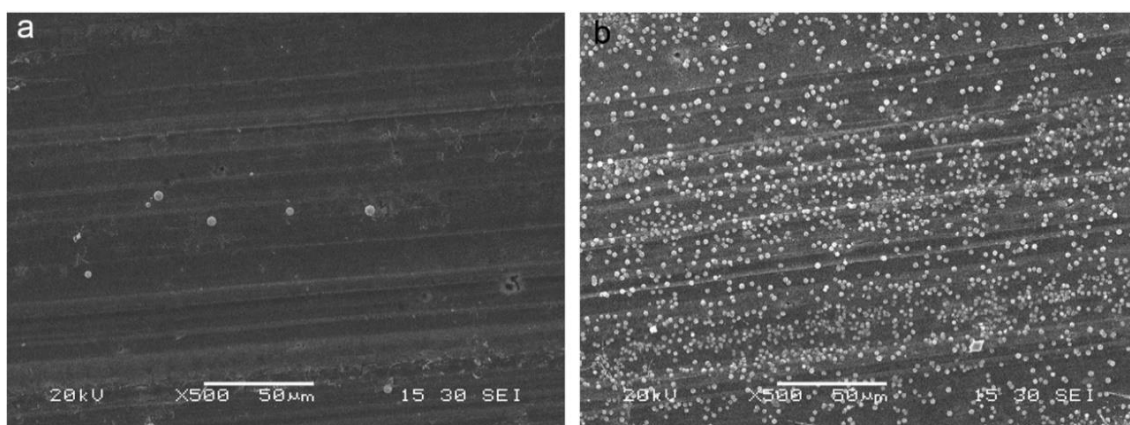


**Figura 11** - Morfologia da liga AA2024 com clad (a) e sem clad (b) com revestimento de conversão à base de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [121].

Abello et al. [122] elucidaram via análises de XPS o que ocorre com os íons molibdato durante as reações envolvidas na formação de um revestimento de conversão. O revestimento foi obtido a partir de uma solução de heptamolibdato, com pH 5,6, sobre

substratos de alumina. Os autores descreveram a redução dos íons molibdato durante as reações de conversão, que vão do estado de oxidação +6 a +4, passando pelo estado +5. Assim, os picos observados nas regiões Mo 3d<sub>3/2</sub> em 235,5 eV e 3d<sub>5/2</sub> em 232,3 eV foram associados ao estado de oxidação +5 do Mo. Também foi atribuído o estado +4 de oxidação do Mo (MoO<sub>2</sub>) a picos em energias de ligação de 234,7 e 231,3 eV.

O revestimento das ligas AA2024 e AA7075 por camadas de conversão contendo sais de Mo, Mn, Zr e Ti foi estudado por Santa Coloma et al. [54] por MEV, EDS, ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina e ensaios eletroquímicos. Os revestimentos foram obtidos por imersão simples durante 3 min a 20 °C em banhos de conversão com pH 5. Um dos banhos continha 8 g/L de K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> e 20 g/L tanto de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> quanto de KMnO<sub>4</sub>. Foi constatada uma maior resistência à corrosão para amostras com camadas de conversão obtidas nesse banho. A Figura 12 apresenta a superfície da liga AA7075-T6 nas condições que promoveram maior resistência à corrosão tanto a ela quanto à AA2024-T3 [54].



**Figura 12** - Micrografia de MEV da liga AA7075-T6 submetida ao processo de conversão 2 (a) e 4 (b), ambos obtidos após 3 min de imersão a 20 °C e pH das soluções ajustado a 5 [54].

Foram observados depósitos esféricos sobre a superfície, cuja composição foi verificada por EDS e atribuída pelos autores a óxidos, hidróxidos e/ou fluoretos de Zr, Mo e Mn [54]. Tais depósitos precipitaram de maneira diferente da que havia reportado Yoganandan et al. [121], uma vez que não foram observadas trincas na superfície decorrentes de tensões geradas durante o crescimento e/ou após secagem de uma camada de conversão espessa. Pelo contrário, a região ao redor dos depósitos esféricos revelou uma composição praticamente igual à da liga nua. Os autores sugeriram que, sob esses

parâmetros, o depósito se deu na forma de esferas, sem apresentar um crescimento ao longo da superfície capaz de alcançar uma espessura considerável [54].

Assim, pode-se concluir que é possível obter camadas de conversão de Mn e/ou Mo a partir de diferentes soluções, contendo usualmente  $\text{KMnO}_4$  e/ou  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , a temperaturas de 20 °C [54], 25 °C [120], 60 °C [114], 68 °C [120] e até mesmo 80 °C [121], com pH desde 3 [114], passando por 5 [54, 114], até 9 [120]. As concentrações das soluções estudadas variam entre 0 g/L de  $\text{KMnO}_4$  e 30 g/L de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [114], 15,8 g/L de  $\text{KMnO}_4$  e 0 g/L de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [120], 6 g/L de  $\text{KMnO}_4$  e 1 g/L de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [121] e 20 g/L tanto de  $\text{KMnO}_4$  quanto de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , junto a 8 g/L de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  [54]. Camadas de conversão obtidas a partir de soluções de sais de Mo e Mn apresentaram trincas e foram sobrepostas por microestruturas esféricas em condições nas quais as amostras haviam sido submetidas a imersão durante 5 min ou mais. Segundo alguns autores, tais revestimentos foram capazes de aumentar a resistência à corrosão dos substratos [54, 114, 121]. Em revestimentos de conversão de Zr, Mo e/ou Mn onde se observou uma microestrutura em formato esférico, considerou-se que ela era constituída provavelmente de óxidos, hidróxidos ou fluoretos dos metais presentes no banho de conversão [54] ou  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [101].

### **2.3. Anodização de ligas de alumínio para obtenção de camada porosa**

Camadas anodizadas também são revestimentos de conversão, porém, por serem obtidas eletroliticamente, são superiores não apenas mecanicamente, mas principalmente em resistência à corrosão [9]. Em razão dessa capacidade de aprimorar propriedades tão importantes para materiais de uso estrutural, a anodização é um processo muito utilizado pela indústria de aeronaves há décadas. Neste subcapítulo serão apresentados fundamentos básicos sobre a anodização de ligas de alumínio, focando na formação de camadas de óxido porosas, além de algumas contribuições recentes acerca do tipo de anodização empregada neste estudo.

Em um processo de anodização, uma corrente elétrica flui em meio a um eletrólito dentro do qual uma peça de alumínio é utilizada como ânodo, enquanto algum material de maior potencial de redução é utilizado como cátodo [9]. O tipo de óxido formado por esse processo pode ser de barreira e/ou poroso, o que depende de fatores como as



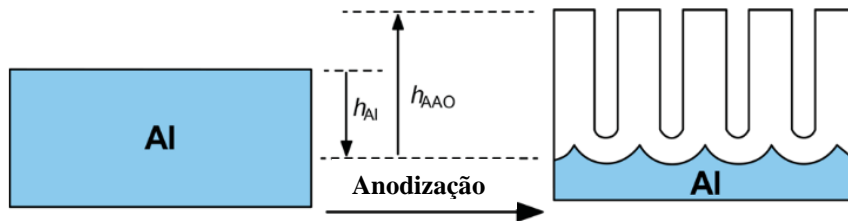
condições de operação – corrente ou potencial aplicado, temperatura do banho, tempo de reação e, em maior grau, a natureza do eletrólito [4, 9, 10, 123]. Quando o filme de óxido é totalmente insolúvel no eletrólito utilizado, o que ocorre para eletrólitos neutros (pH 5-7), forma-se uma camada do tipo barreira, ao passo que se ele for ligeiramente solúvel, o que ocorre em ácidos como o sulfúrico, oxálico, fosfórico, crômico, tartárico, málico, cítrico e malônico, forma-se uma camada porosa [9, 23, 123].

O óxido anódico poroso pode ser representado esquematicamente por uma estrutura dupla, onde a mais interna, formada na interface metal-óxido, é a camada densa de barreira e, a mais externa, em contato com o meio, é a camada de fato porosa e espessa. Esta última, que cresce a partir de núcleos formados na superfície da camada de barreira, pode ser descrita como uma estrutura em células colunares hexagonais em cujos centros se encontram poros com diâmetros em escala nanométrica, formando uma rede que se assemelha a uma colmeia [4, 23, 77, 123–128]. Enquanto a camada de barreira atua evitando o contato direto com o meio, a camada porosa, devido a sua estrutura aberta, funciona melhor no sentido de ancoramento de camadas subsequentes, tanto para decoração, como no caso de corantes e tintas [1, 2], quanto para aumento da resistência à corrosão [15, 129], como é o caso do presente trabalho. A temperatura e a composição do eletrólito são fatores que influenciam a espessura de ambos os tipos de camada (barreira e porosa). Para além disso, a espessura da camada de barreira tem como principal parâmetro de controle a tensão aplicada – cuja taxa de espessamento costuma variar entre 1.0 e 1.5 nm/V [130, 131], enquanto a camada porosa tem sua espessura determinada pela carga total envolvida na oxidação eletroquímica [23], que por sua vez depende da densidade de corrente e do tempo de anodização [10].

Considerando uma anodização potencioestática, os principais parâmetros que influenciam na porosidade da camada são o potencial aplicado, pH da solução e temperatura do banho [23, 77, 132, 133]. Diversos autores colaboraram com diferentes teorias acerca dos mecanismos de formação da camada de óxido porosa resultante do processo de anodização e sua morfologia [1, 4, 9, 10, 15, 23, 77, 123, 124, 134–152]. Pode-se considerar que a partir desses estudos há uma teoria bastante consolidada sobre o como essa camada de estrutura dupla é formada.

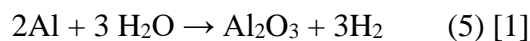
O crescimento da camada de óxido ocorre na interface metal/óxido no fundo dos poros e envolve a conversão do filme de óxido natural pré-existente na superfície em uma camada de barreira e, mais adiante, em uma camada porosa. Durante o crescimento do

óxido poroso, a camada fina e compacta de barreira abaixo do fundo dos poros (na interface com o eletrólito) se dissolve continuamente graças ao aumento localizado do campo elétrico, então uma nova camada de barreira na interface metal/óxido é formada [1, 23, 123, 133]. A Figura 13 ilustra a participação de ambos os processos – de consumo do substrato de alumínio e de espessamento da camada porosa – cujo equilíbrio é muito importante para a formação da camada de óxido anódico de alumínio (OAA) [23].



**Figura 13** - Desenho esquemático da expansão volumétrica durante o processo de anodização [23].

A formação do óxido na interface metal-óxido envolve a migração de cátions de alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) do metal através do óxido em formação em direção à interface com o eletrólito, enquanto ocorre também a migração de ânions oxigênio ( $\text{O}^{-2}$ ) do eletrólito em direção ao metal. A troca iônica é o principal mecanismo impulsionado pela reação eletroquímica que produz a camada de óxido anódico de alumínio (OAA) [1, 123, 137, 153, 154]. Assim que o alumínio é polarizado como ânodo, a reação de oxidação básica que ocorre na interface com o eletrólito pode ser resumida conforme a Equação 5 [1]:

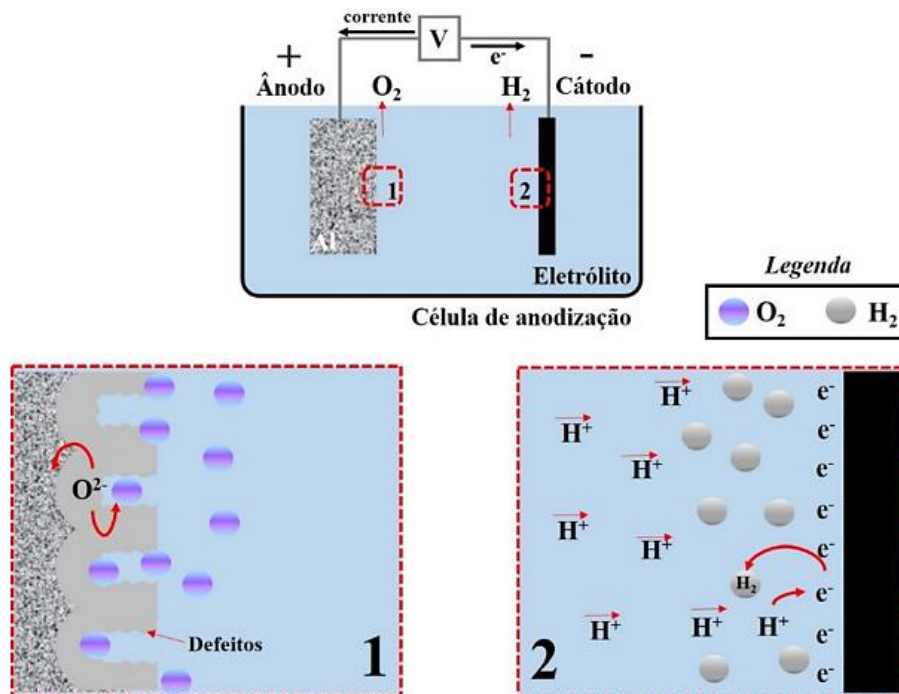


Esse óxido anódico de alumínio não se apresenta em nenhuma fase cristalina, e sim de forma amorfa e hidratada. Considerando uma anodização sulfúrica, a reação que ocorre é a seguinte (Equação 6):



O eletrólito aquoso de ácido sulfúrico é hidrolisado para permitir a oxidação do alumínio, enquanto íons sulfato e gás hidrogênio são produzidos na interface [1]. Simultaneamente à formação da camada porosa, o fundo dos poros, em contato com o eletrólito, adsorve espécies móveis presentes no eletrólito, incorporando-as dentro do poro; para íons sulfato, no caso de anodização sulfúrica, essa incorporação costuma variar entre 13 e 17% da camada, podendo ser maior a temperaturas mais baixas de anodização e aumentar com a densidade de corrente [9, 123]. Essa quantidade é suficiente para ser

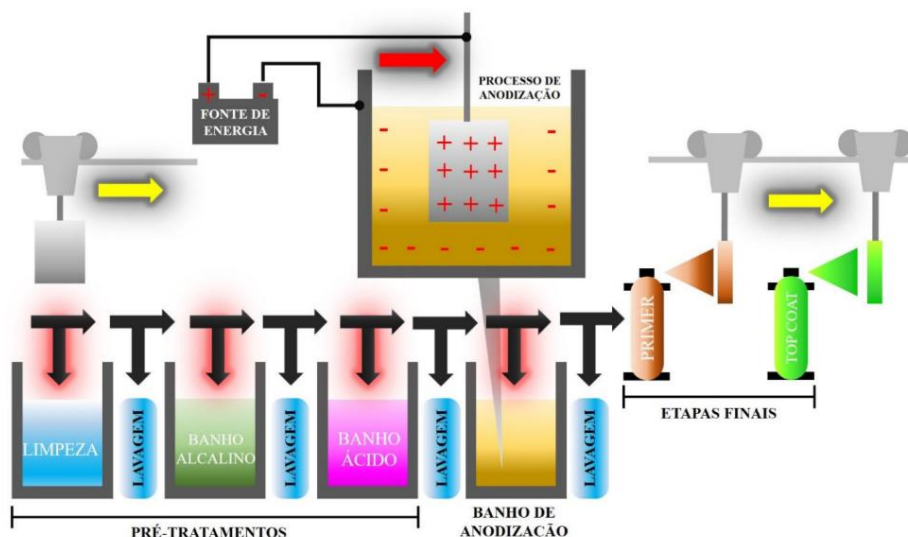
detectada por EDS quando a camada anódica com sua porosidade aberta é analisada [1]. A Figura 14 apresenta um esquema elucidando o que ocorre nas superfícies do cátodo e do ânodo de alumínio durante a anodização [154].



**Figura 14** – Esquema ilustrando a liberação de gás  $O_2$  no ânodo e  $H_2$  no cátodo em um processo de anodização [154].

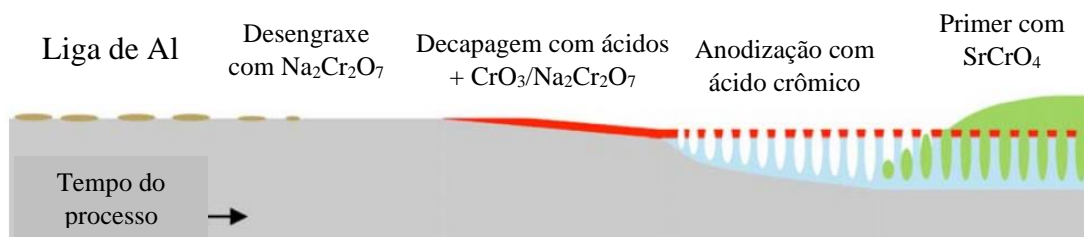
O processo industrial de anodização mais comum abrange os pré-tratamentos de desengraxe, decapagem, desoxidação, anodização, coloração (opcional) e selagem, ilustrados na Figura 15 [1, 154]. Diversos processos de preparação superficial podem ser adotados, sendo comum o desengraxe com acetona utilizando ultrassom [17, 19, 34, 41], e com produto comercial neutro a quente [60, 129, 155]. Essa etapa é seguida sempre de teste de quebra d'água, isto é, verifica-se se um fio de água passa desviando de “obstáculos”, que seriam as regiões ainda engorduradas da amostra, ou se a água corre livremente pela superfície, o que confirma que ela está livre de gordura. Então, segue-se para o banho alcalino, usualmente uma solução de NaOH a 40 °C, seguido de um banho ácido de  $HNO_3$  a temperatura ambiente (ou de um produto comercial) para a neutralização da superfície, remoção do óxido rapidamente formado na etapa anterior e supressão de alguns precipitados superficiais indesejados à anodização. Todas essas etapas são intercaladas – e, a última, finalizada – por lavagens com água deionizada [17, 19, 34, 41, 60, 129, 154].

Após a anodização, dependendo da aplicação do produto, pode ser realizada a coloração seguida de selagem ou a aplicação de um *primer* e uma camada final (*top coat*). O *primer* geralmente é responsável pelo fechamento dos poros e promoção de aderência com o produto da última etapa, que por sua vez aumenta ainda mais a resistência à corrosão e dá acabamento à peça [1, 154, 156].



**Figura 15** – Ilustração esquemática de um processo industrial de anodização [154].

O eletrólito a ser utilizado para a anodização desempenha um papel de extrema importância para as propriedades morfológicas da camada anodizada. O ácido crômico foi extensivamente utilizado na anodização de alumínio e suas ligas por ser capaz de formar óxidos compactos (3–5  $\mu\text{m}$ ), densos, não apresentando a estrutura colunar das células hexagonais típica de outros óxidos anodizados como os produzidos em ácido sulfúrico e oxálico, sendo capaz de promover elevada resistência à corrosão antes mesmo da etapa de selagem [1, 4, 9] – além de alta resistência à fadiga e boas propriedades de aderência, importantes para subsequentes etapas de pintura ou aplicação de *primers* com inibidores de corrosão [157]. Ainda, a incorporação de cromatos ao filme contribui para um certo grau de inibição de processos de corrosão ativa, tanto em regiões anódicas quanto catódicas do substrato [144]. Contudo, anodizações crômicas requerem potenciais consideravelmente altos, entre 40 e 50 V, além do principal problema: a presença de íons Cr(VI), conhecidamente tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana [5–8]. A Figura 16 apresenta um esquema das etapas empregadas na proteção de ligas de Al pela indústria aeronáutica europeia antes da proibição do uso de tratamentos contendo Cr(VI), em 2017 [158].



**Figura 16** – Representação esquemática das etapas do processo de pré-tratamento totalmente à base de Cr que era aplicado na indústria aeroespacial europeia em 2017 [158].

Na busca por composições ácidas livres da nocividade inerente ao ácido crômico, ácidos orgânicos como o fosfórico, bórico, oxálico, tartárico, malônico, málico e cítrico são acrescentados ao ácido sulfúrico para compor banhos de anodização [143, 159–163]. Além do almejado aumento da resistência à corrosão, para algumas formulações, a vida em fadiga do material anodizado pode ser aumentada em relação ao banho tradicional de ácido sulfúrico [163–165]. Misturas de ácido sulfúrico e ácido bórico e, principalmente, de ácido sulfúrico e ácido tartárico são utilizadas pela indústria aeronáutica em substituição ao ácido crômico por serem capazes de produzir camadas com propriedades apropriadas para essa aplicação, com porosidade mais refinada e uniforme em comparação à obtida por anodização apenas em ácido sulfúrico [158, 166–168]. Por apresentar propriedades adequadas e baixa toxicidade, o eletrólito que mistura ácido sulfúrico ao ácido tartárico tem sido objeto de diversos estudos [13–15, 17–19, 142, 143, 166, 167, 169].

### 2.3.1. Anodização da liga AA2024-T3

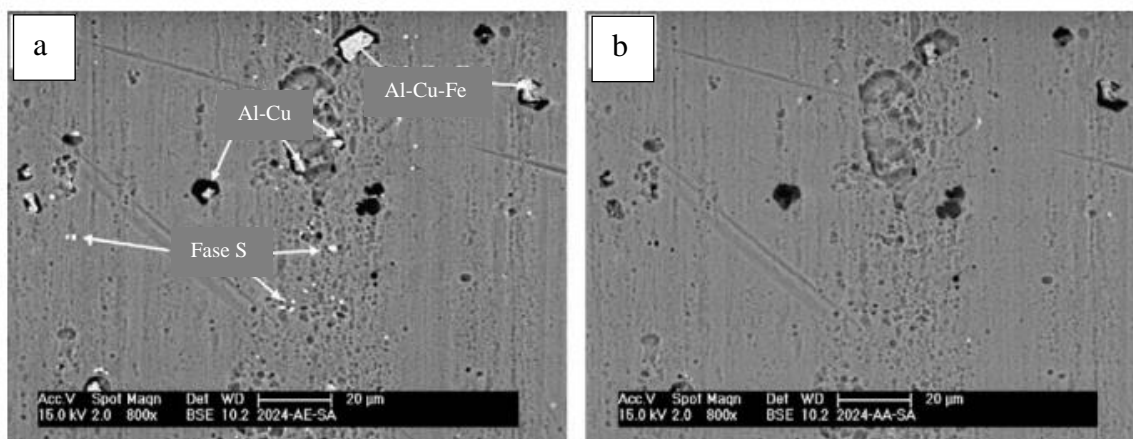
Devido à presença dos já mencionados precipitados fortalecedores e dos intermetálicos catódicos presentes na liga AA2024-T3, deve-se atentar para as implicações dessa composição complexa no processo de anodização. Diversos autores se dedicaram ao tema da influência de precipitados de cobre na anodização de ligas de alumínio [75, 138, 141, 144, 146, 149–151, 170–176]. A anodização da liga Clad-AA2024-T3 – cuja superfície é livre dos precipitados endurecedores – é conhecidamente mais eficiente, gerando camadas mais espessas e uniformes [17, 177].

Iglesias Rubianes et al. [176] atribuíram a evolução de oxigênio durante a anodização em meio ácido aos precipitados de cobre presentes na camada de óxido anodizado. Ademais, foram verificados processos de oxidação cíclica associados às zonas

ricas em cobre na interface substrato-óxido, considerados responsáveis pela formação de um filme cuja morfologia apresenta uma porosidade lateral – além da já esperada porosidade de topo, descrita no subcapítulo anterior. Afora a porosidade lateral e a geração de gás oxigênio, foi constatada a incorporação de espécies de cobre dentro da camada anodizada; tais fatores, juntos, alteram consideravelmente a integridade do filme. O teor de cobre da camada anodizada segundo os autores é de 20% daquele presente na liga. Foi reportado, ainda, que a eficiência de anodização – o quanto da corrente ou potencial aplicado é utilizado para o crescimento do óxido – para a liga AA2024-T3 é de 38% tanto para ácido sulfúrico quanto para o tartárico-sulfúrico [176].

Curioni et al. [138] avaliaram a influência do cobre na anodização sulfúrica, tanto quando ele está presente em solução sólida, quanto em partículas de segunda fase na liga AA2024-T3, trazendo contribuições importantes para a compreensão da morfologia resultante desse processo. Conforme o potencial foi sendo incrementado, foi-se observando um consumo intenso dos precipitados, gerando cavidades nos espaços que antes eles ocupavam. Acima de 4 V e após 600 s de anodização, os autores consideraram que não mais havia precipitados na superfície. Assim, concluíram que o potencial de anodização controla todo o processo de oxidação, resultando tanto no crescimento de uma camada porosa acima da matriz de alumínio, quanto na oxidação local das partículas de segunda fase expostas ao eletrólito (remanescentes do processo de decapagem) [138]. Saenz de Miera et al. [141] avaliaram quais precipitados eram dissolvidos pela decapagem pré-anodização ou pela anodização em si, observando uma maior remoção durante a anodização (Figura 17).

Para Boisier et al. [174], o uso da mistura de ácido tartárico e sulfúrico como eletrólito para a anodização da liga AA2024-T3 levou à formação de camadas com menor porosidade em relação às produzidas somente em ácido sulfúrico, o que foi associado à influência do ácido tartárico no processo de dissolução assistido pelo campo elétrico durante a nucleação dos poros. Por conseguinte, a qualidade da selagem hidrotérmica se mostrou superior para os filmes formados em banhos com a adição do ácido orgânico ao ácido sulfúrico. Os resultados de EIE revelaram maior resistência à corrosão para camadas anodizadas formadas em ácido tartárico-sulfúrico, o que foi atribuído à maior compactação da camada porosa e a uma camada de barreira mais resistente após selagem hidrotérmica [174].



**Figura 17** – Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 após deca-pagem em NaOH 0,5 mol/L a 40 °C por 60 s e HNO<sub>3</sub> 30% (v/v) à temperatura ambiente por 15 s (a) e após anodização em ácido sulfúrico 0,4 mol/L a 5 mA/cm<sup>2</sup> a 22 °C (b) [141].

Em sua tese de doutorado, H. Guadagnin [41] estudou a anodização em TSA da liga AA2524 – mais recente, porém muito semelhante à AA2024 – e um processo alternativo de selagem para essas camadas. Alterando o potencial aplicado, entre outros parâmetros da anodização, foi reportado que uma maior espessura, tanto da camada de barreira quanto da porosa, além de uma ligeira maior porosidade, eram obtidas quanto maiores os potenciais utilizados (Tabela 3). A partir dos resultados de EIE a autora concluiu que houve um melhor desempenho em resistência à corrosão ao longo do tempo – após a selagem com revestimento híbrido sol-gel – para as amostras que foram anodizadas a 16 V.

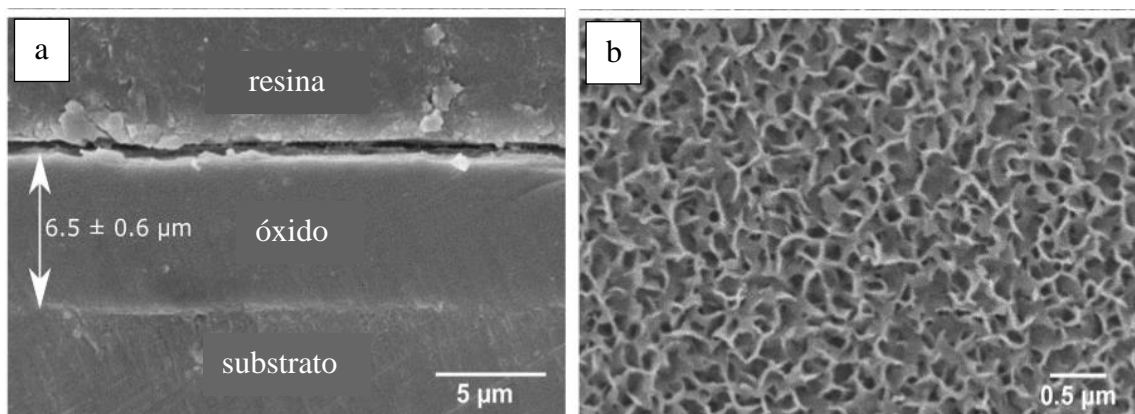
**Tabela 3** - Diâmetro médio de poros e espessura total da camada anódica da liga AA2524 em TSA, em função do potencial aplicado. Adaptado de [41].

Potencial (V)	Diâm. de poro (nm) - média	Camada Anodizada (µm)
8	12.30 ± 0.56	1.41
10	12.35 ± 0.62	2.13
14	11.95 ± 1.31	3.24
16	14.00 ± 1.11	3.91

## 2.4. Métodos de pós-tratamento da camada anodizada

Este subcapítulo tratará dos fundamentos dos pós-tratamentos de camadas porosas obtidas por anodização e do que a literatura traz em termos de possibilidades promissoras e de baixa toxicidade para esse fim. Processos de selagem visam bloquear total ou parcialmente as entradas dos poros de camadas de óxido anódico, tendo como objetivo principal o incremento em resistência à corrosão do material revestido, principalmente quando submetido a meios agressivos [178].

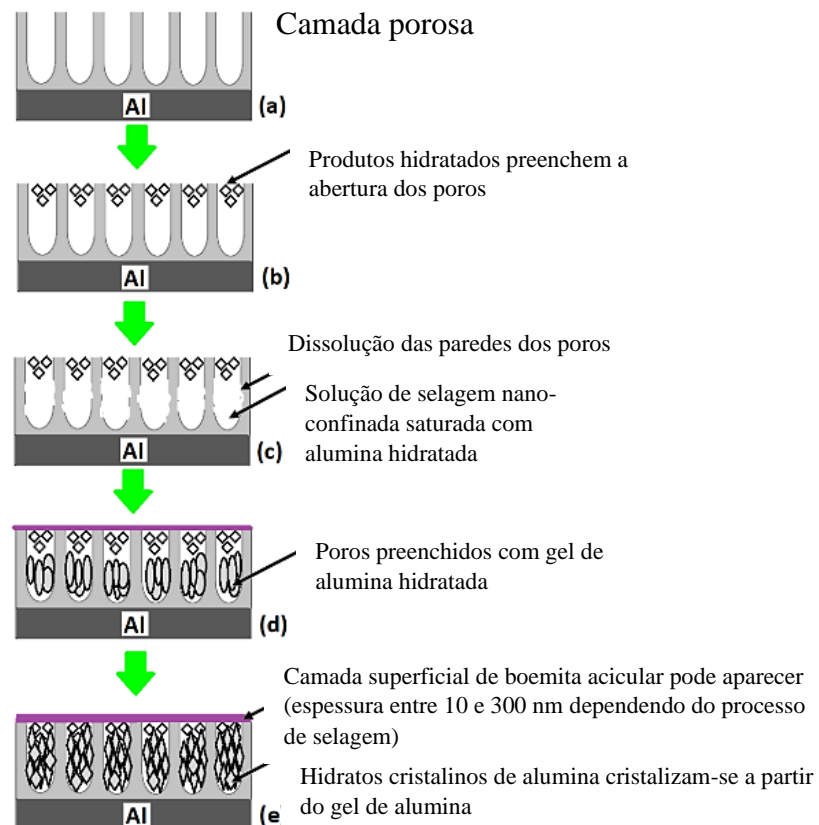
Os métodos de selagem mais utilizados industrialmente são a selagem hidrotérmica, a selagem com dicromatos, a selagem em acetato de níquel – a temperaturas próximas à de ebulição da água – e a selagem em fluoreto de níquel – normalmente realizada a temperaturas mais baixas [20, 21, 178]. A selagem hidrotérmica se dá ao submergir uma amostra anodizada em água em ebulição, ou submetê-la ao vapor, permitindo-se a hidratação da camada de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorfa e sua transformação em pseudoboemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) cristalina, o que acaba por bloquear os poros do óxido anodizado. Tal reação pode ocorrer em pH próximo a 7 e acima de 80 °C [22], ou, para outros autores, de preferência em uma faixa de pH entre 5 e 6.5 e temperatura entre 95 e 100 °C [20, 179]. O tempo de selagem varia conforme a espessura de óxido obtida, sendo necessário no mínimo 2 min/ $\mu\text{m}$  para uma selagem adequada [20]. A Figura 18 apresenta micrografias de MEV da liga AA7075 após anodização galvanostática em TSA, a 1 A/dm<sup>2</sup>, durante 20 min, a 20 °C (a) e selagem hidrotérmica em água deionizada fervente durante 20 min (b) [60], onde é possível observar uma estrutura em formato de pétalas, característica da formação da pseudoboemita após selagens em meio aquoso e a quente [17, 27, 60, 174].



**Figura 18** – Micrografias de MEV da liga AA7075 anodizada em TSA, em seção transversal (a) e selada hidrotérmicamente durante 20 min – imagem de topo (b) [60].



O mecanismo resumido do processo de selagem hidrotérmica pode ser observado no esquema da Figura 19, mostrando a camada anódica antes da selagem (a), as entradas dos poros preenchidas com produtos da hidratação da alumina (b), dissolução das paredes dos poros (c), precipitação do gel de alumina hidratada dentro dos poros e surgimento de uma camada superficial de pseudoboemita acicular (d) e formação de alumina cristalina a partir do gel de alumina precursor (e) [51].



**Figura 19** - Esquema ilustrativo das etapas do mecanismo de selagem hidrotérmica mais aceito na literatura. Adaptado de [51].

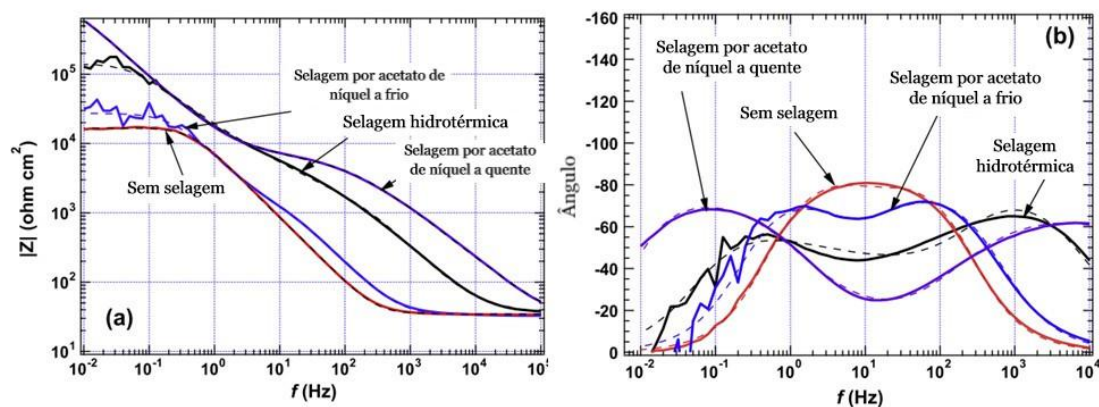
Sabe-se que o material anodizado exposto a atmosferas pouco agressivas por longos períodos – de muitos anos – é capaz de ser totalmente autosselado, o que demonstra a lenta cinética de reação do fechamento completo dos poros da camada anodizada de óxido de alumínio [12, 16, 180]. Por outro lado, uma amostra recém anodizada que passa por selagem hidrotérmica e a seguir é exposta a um meio agressivo pode acabar tendo algumas etapas da reação de formação da pseudoboemita suprimidas. Contudo, ainda que se leve essa circunstância em conta, é incontestável que a selagem hidrotérmica propicia uma melhora significativa das propriedades dielétricas da camada anodizada [20, 21].

Pode-se considerar a selagem hidrotérmica um processo ambientalmente amigável e eficiente na proteção contra a corrosão de camadas anódicas de alumínio. Porém, traz como desvantagens a redução da dureza e da resistência à abrasão em relação à camada sem selagem, propriedades cruciais para a maioria das aplicações estruturais [23]. Outra desvantagem é a elevada energia necessária para manter os banhos de selagem a temperaturas  $\geq 95$  °C durante vários minutos, sendo que essa água precisa ser de alta qualidade. Tais problemas têm levado pesquisadores a investigarem esse tema e buscarem desenvolver processos de selagem a médias temperaturas (40 °C – 70 °C) ou a frio (0 °C – 40 °C) [20, 51].

Em 2000, Hao e Cheng [20] fizeram um estudo de revisão acerca de métodos de selagem utilizados até então e os mais promissores para substituí-los no futuro. Os métodos de selagem mais comuns comparados foram: em água quente (hidrotérmica), com vapor, com dicromatos, com silicato de sódio, com acetato de níquel e com fluoreto de níquel (a frio). Os autores concluíram que o acetato de níquel – à temperatura equivalente à selagem hidrotérmica – oferece o melhor desempenho na selagem de camadas anodizadas. Consideraram que a precipitação de  $\text{Ni(OH)}_2$  atua como catalisador na conversão de alumina a pseudoboemita, enquanto hidróxido de níquel e boemita têm efeito sinérgico no aumento da resistência à corrosão do óxido anódico. Por outro lado, esse tipo de selagem diminui a resistência à abrasão do material, além de poder causar dermatite alérgica – ao contato com superfícies tratadas com sais de níquel – entre outros riscos à saúde humana associados à toxicidade do níquel, incluindo câncer nasal e pulmonar, doença cardiovascular e renal [20, 26].

Segundo os autores [20], nenhum dos processos descritos ou dos emergentes à época – como selagem com sais de cobalto, com sais de cromo trivalente, ou sais de cério e de ítrio, ou ainda uma mistura de sais de lítio/magnésio com fluoretos e agentes de limpeza – promoviam resistência à corrosão suficientemente satisfatória para peças de alumínio anodizadas. Portanto, o desenvolvimento de processos de selagem com desempenho anticorrosivo superior foi encorajado pelos autores, levando-se em conta os desafios tanto na questão ambiental quanto em relação às propriedades mecânicas da camada anodizada. Uma alternativa considerada promissora para atingir as propriedades da selagem com acetato de níquel seria uma formulação contendo sais de um metal multivalente, um inibidor de corrosão oxidante/passivante e agentes de limpeza de superfície.

Resultados obtidos por Hu et al. [53] corroboraram a teoria de que sais de Ni selam de maneira mais eficaz as camadas anodizadas quando utilizados em soluções a quente [20], conforme evidenciam as curvas de Bode apresentadas na Figura 20 [53].



**Figura 20** - Diagramas de Bode para filmes de óxido sem selagem e com diferentes tipos de selagem após exposição a NaCl 1% [53].

Kalantary, Gabe e Ross [181] estudaram a selagem com fluoreto de níquel, comparando seu comportamento quando realizado a diferentes temperaturas: 25 °C, 30 °C e 40 °C. A imersão foi realizada por 15 min para cada condição e a solução utilizada foi de 5 g/L de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e pH 6. O mecanismo proposto para a selagem incluiu, além da precipitação de hidróxido de Ni, um processo de envelhecimento do filme em duas etapas: o primeiro envolvendo a cristalização do hidróxido de Ni e outros compostos – que ocorre nas primeiras horas de selagem – e o segundo envolvendo a hidratação atmosférica do filme, resultando em um inchaço e conseqüente bloqueio dos poros. Os autores averiguaram que o aumento da temperatura afetou adversamente a absorção de Ni e determinaram que maiores quantidades de Ni e F foram verificadas na interface óxido-ar e menores quantidades foram encontradas conforme aumentava a profundidade em direção à interface óxido-metal. A hipótese sugerida foi de que os íons de níquel exerceriam efeito catalítico à hidratação da camada em presença de fluoretos, promovendo a condição adequada de pH para esse processo.

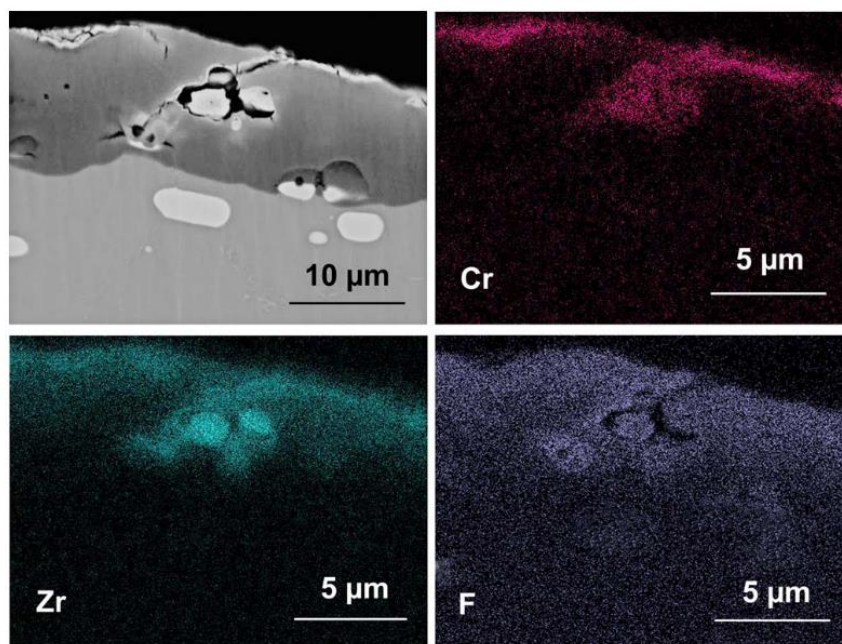
Visando comparar o comportamento eletroquímico de camadas anodizadas de alumínio seladas por diferentes métodos, Zuo et al. [182] também estudaram a selagem com fluoreto de níquel ( $\text{NiF}_2$ ) a frio. O processo foi realizado via imersão em uma solução de 1,2 g/L de  $\text{NiF}_2$  de pH 6, a 25 °C, durante 20 min, seguido de imersão em água a 60 °C durante 15 min. Segundo os resultados dos autores, após a selagem os poros foram preenchidos com hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) e

fluoreto de alumínio ( $\text{AlF}_3$ ). Por ser um processo a frio, a alumina se converte principalmente em hidróxido de Al, uma vez que a pseudoboemita só se forma a temperaturas acima de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto depósitos de hidróxido de Ni se formam devido a hidrólise de  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{AlF}_3$  pela reação dos íons  $\text{F}^-$  com a matriz de alumínio. O hidróxido de Ni somente atua como um óxido passivo em solução básica, isto é, em meios cujo pH estiver entre 9 e 12, será termodinamicamente estável e a camada selada com esse composto terá maior resistência à corrosão que outras camadas; porém, em meios ácidos, por ficar instável, pode resultar em imperfeições e deixar a camada mais suscetível à corrosão por pites.

García-Rubio et al. [13] testaram um revestimento de conversão comercial à base de Cr(VI) e  $\text{F}^-$  comumente utilizado diretamente em ligas de uso aeronáutico (em países onde esse íon ainda não foi banido), como pós-tratamento à liga AA2024 anodizada em TSA, realizado à temperatura ambiente. O esperado pelos autores era que os íons  $\text{F}^-$  presentes no banho de conversão atacassem levemente a camada de óxido porosa, permitisse a penetração de íons Cr(VI) dentro dos poros e, assim, aumentasse sua resistência à corrosão. Contudo, somente a primeira premissa foi satisfeita, isto é, embora tenha sido detectada uma pequena quantidade de Cr(VI) no interior da camada porosa – por GDOES (sigla em inglês para espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente) – o aumento de resistência à corrosão não ocorreu. Medidas de EIE demonstraram a maior resistência de camadas seladas termicamente – acima de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  – tanto com água quanto com dicromatos, ao passo que o pós-tratamento com o revestimento comercial com Cr(VI) não chegou a apresentar o comportamento eletroquímico esperado para camadas eficientemente seladas, ou seja, com duas constantes de tempo separadas [13] – a seção I de Anexos deste trabalho apresenta fundamentos sobre o uso de impedância eletroquímica para caracterização de camadas anodizadas e pós-tratadas.

Revestimentos contendo cromo trivalente estão sendo estudados e alguns já utilizados em substituição aos baseados em cromo hexavalente e/ou em sais de Ni, por serem menos tóxicos que os dois últimos. Buscando uma solução de selagem menos tóxica e eficiente, Chahboun et al. [58] caracterizaram e estudaram a resistência à corrosão de uma mistura de  $10^{-2}\text{ mol/L}$  de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $1,7 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$  de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , com pH 3,8 a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre a liga AA2618 – que contém 2,2% Cu, 1,5% Mg, 1,1% Fe e 1,1% Ni – anodizada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os autores consideraram esse método eficiente para aumentar

a baixa resistência à corrosão de ligas de alumínio multifásicas, cujas camadas anodizadas crescem com uma grande quantidade de defeitos. A Figura 21 mostra a detecção de Cr, Zr e F na camada anodizada da liga AA2618, contendo vários defeitos. Além de formar uma fina camada com boa cobertura sobre o filme anodizado, a solução foi capaz de penetrar através de defeitos micrométricos e trincas presentes na camada anódica, o que induziu a um aumento de impedância eletroquímica, inclusive quanto à resistência da camada de barreira, de uma ordem de grandeza [58].



**Figura 21** - Micrografias de seção transversal da liga AA2618 anodizada e selada com revestimento de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , indicando a presença de Cr, Zr e F - obtida por EDS [58].

O recente trabalho de revisão de Ofoegbu, Fernandes e Pereira [51] contempla estudos de diferentes tipos de selagens, desenvolvidos a temperaturas baixas – próximas à ambiente – médias – de 40 °C a 70 °C – e altas – acima de 70 °C. Foram muitos os trabalhos reunidos e discutidos, a fim de que se chegasse a uma conclusão sobre as alternativas consideradas mais promissoras em termos de baixa toxicidade e economia energética. Com base em sua revisão sistemática e aprofundada da literatura, dados disponíveis sobre toxicidade, regulamentos atuais e prováveis regulamentos futuros, foi sugerido pelos autores o desenvolvimento de soluções de selagem energeticamente eficientes contendo molibdatos, permanganatos e compostos de metais de terras raras. A leitura desse artigo é fortemente recomendada para uma compreensão ainda mais detalhada do estado da arte para esse assunto. A seguir serão mencionadas algumas das principais conclusões às quais chegaram os autores desse trabalho de revisão da literatura,

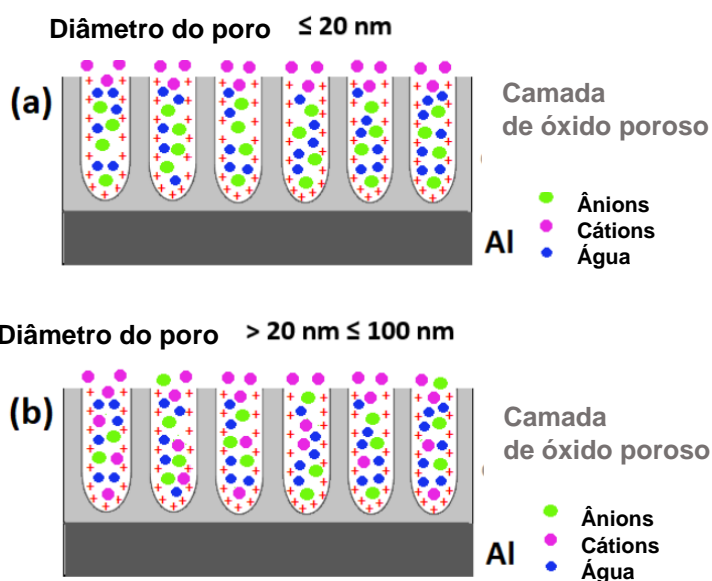
bem como alguns estudos envolvendo métodos realizados a baixas temperaturas que foram considerados relevantes para posterior discussão.

Considerando que a selagem com cromatos tem início com a adsorção do ânion cromato na superfície da camada anodizada, pode-se inferir que é crucial a capacidade de interação superficial dos oxianions candidatos a essa substituição com a camada porosa. Os autores do trabalho de revisão concluíram que uma alternativa ideal ao cromato deve ser um composto ou espécie que atenda uma série de requisitos, entre eles: possua múltiplos estados de oxidação, seja capaz de formar camadas hidrofóbicas preferencialmente menos densas e mais duras que a camada anodizada e contenha elementos formadores de filme em estados de oxidação mais altos [51].

Uma vez que a incorporação do oxianion multivalente  $\text{CrO}_4^{4-}$ , que atua como um recipiente para o cromo e promove a proteção ativa de materiais anodizados e selados com cromatos, pode ser possível o desenvolvimento de alternativas de selagem livres de cromo e igualmente eficientes, utilizando oxianions ambientalmente benignos contendo metais de transição – multivalentes – e capazes de formar compostos insolúveis de alto volume específico com óxidos e hidróxidos de alumínio durante a selagem. Portanto, ânions de permanganato, tungstanato, molibdato e vanadato incorporados dentro dos poros do óxido anódico podem atuar como reservatórios para liberação e transporte das espécies metálicas correspondentes (Mn, W, Mo e V), promovendo alguma proteção ativa, à semelhança da selagem com cromatos [51].

Segundo Runge [1], há um perfil de pH ao longo da profundidade da camada de óxido porosa, que é crescente em direção ao fundo do poro durante a anodização. Esse gradiente de pH no espaço limitado dos poros nanoestruturados da camada anódica provavelmente exerce influência no mecanismo e/ou na cinética dos processos de selagem. Levando em consideração essa porosidade em escala nanométrica, estudos foram realizados visando elucidar o quanto tão reduzidas dimensões influenciam o transporte de massa dentro dos poros e a reatividade química das paredes dos poros. Ao longo de uma larga faixa de pH (< 10,5), que contempla a maioria dos processos de selagem, a carga da superfície e a de dentro dos poros da camada de óxido anódica é positiva, conforme ilustra a Figura 22 [51]. Indicou-se que para poros muito estreitos (< 20 nm de diâmetro) o campo elétrico consegue preencher o volume total dos nanoporos, devido às cargas em sua superfície e, por mais que o transporte de água e

ânions não seja dificultado, o transporte de cátions a mais de 2  $\mu\text{m}$  de profundidade adentro desses nanoporos é aparentemente impedido [183, 184].



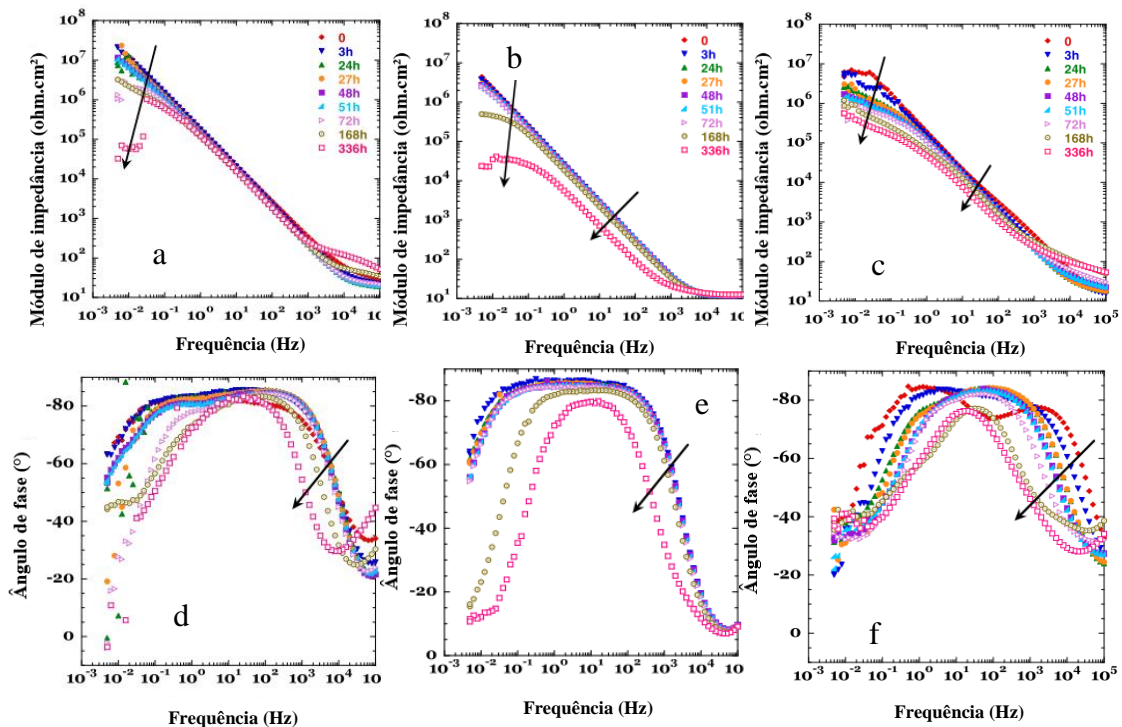
**Figura 22** - Efeitos combinados das cargas de superfície positivas e dimensões nanométricas dos poros da camada de óxido anódico de alumínio no transporte de espécies para dentro dos poros durante a selagem. Adaptado de [51].

Tian e Zhao [185] realizaram um método de selagem em 3 etapas à base de Ce e Mo. A primeira foi uma imersão em solução de 10 mmol/L de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 40 °C com pH 6,8 - 6,9 durante 2 h, a segunda, outra imersão, em solução de 5 mmol/L de  $\text{CeCl}_3$  com pH 4,5 - 4,8 também a 40 °C por 2 h e, finalmente, uma polarização potencioestática a 500 mV (em relação ao eletrodo de calomelano saturado) em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,1 mol/L com pH 8,5 durante 2 h. O processo resultou em camadas seladas com morfologia superficial compacta e uniforme. Tanto Ce quanto Mo se mostraram presentes ao longo do filme anodizado, sendo que a concentração de Ce diminuiu com a profundidade, ao passo que a concentração de Mo aumentou com a profundidade. Foi reportado um aumento da resistência à corrosão em meios ácidos e básicos. A selagem com Ce-Mo se destaca entre os métodos estudados pelos autores, por ter promovido uma selagem mais eficiente em relação aos demais – uma inflexão mais alta foi observada no diagrama de módulo e um vale mais profundo no diagrama de fase. A grande desvantagem deste método de selagem é o longo tempo para finalização do processo.

Pós-tratamentos à base de Ce são estudados como alternativas para aumentar a resistência à corrosão de camadas anodizadas sem bloquear completamente os poros [18,

45, 46, 147, 177, 186]. Foi reportado que o Ce atuou como inibidor de corrosão, de forma contrastante à pseudoboemita formada pela selagem hidrotérmica, que atua como uma barreira física ao eletrólito [18, 147].

Em um estudo de Carangelo et al. [42] sobre a selagem da liga AA2024 anodizada em TSA utilizando nitrato de cério (0,015 mol/L  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  + 0,029 mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante 30 min a 37 °C), comparando esse método à selagem hidrotérmica e à selagem com cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  70 g/L por 30 min a 96 °C) – este último considerado *benchmark* da indústria aeronáutica – foram realizadas medidas de impedância ao longo do tempo de imersão em NaCl. Os resultados de impedância eletroquímica obtidos indicaram, conforme mostra a Figura 23, um comportamento característico de selagem para o tratamento com Ce (Figura 23-c,f) no início, apresentando duas constantes de tempo, que se mesclam e voltam a formar uma única à medida que a imersão em NaCl avança [42]. Apesar dos resultados de EIE sugerirem uma selagem ineficiente até mesmo para o método que utiliza cromatos, os autores consideraram, a partir dos resultados visuais ao longo de 336 h de imersão em NaCl 3,5%, que uma alta proteção foi fornecida tanto pela selagem com cromatos quanto pela selagem com nitrato de cério [42].



**Figura 23** – Diagramas de Bode para a liga AA2024 anodizada em TSA e selada por selagem hidrotérmica (a, d), selagem térmica com  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (b, e) e selagem a 37 °C com  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c, f) comparados em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% [42].

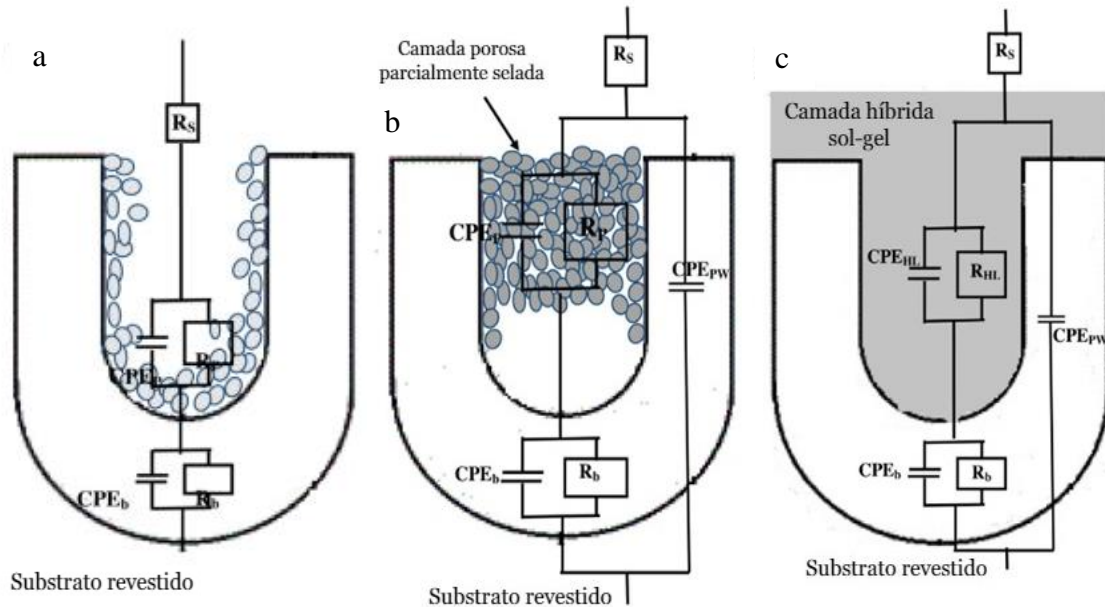


O. M. Prada Ramirez et al. investigaram pós-tratamentos com sais de Ce às camadas anodizadas das ligas AA2024 [45] e Clad-AA2024 [46, 177]. Os autores caracterizaram camadas pós-tratadas com diferentes formulações à base de íons Ce(III), reportando morfologias que em nada ou virtualmente nada alteraram aquela da camada sem selagem, o que consideraram uma vantagem pensando na propriedade de ancoramento a revestimentos subsequentes, inerente ao filme poroso obtido por anodização. A solução precursora do revestimento que melhor desempenhou em termos de resistência à corrosão foi aquela contendo 50 mmol/L de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com 10% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a 50 °C durante 2 min de imersão, tanto para a liga sem clad, anodizada em TSA. O pós-tratamento sobre a liga sem clad anodizada aumentou em uma ordem de magnitude a resistência associada à camada de barreira em relação à camada sem selagem e, apesar de ter se deteriorado com o tempo de imersão em NaCl 0,1 mol/L, segundo os autores, foi capaz de retardar a cinética dos processos corrosivos interfaciais [45].

Já os trabalhos que investigaram a liga com clad apresentaram aumento de 2 ordens de magnitude na resistência à corrosão associada à camada de barreira em relação ao óxido não selado [177]. Essa resistência à corrosão foi praticamente estável ao longo de 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L. O mesmo pós-tratamento garantiu a estabilização da resistência à corrosão quando realizado tanto a 50 °C quanto a 25 °C, o que não ocorreu quando a temperatura foi elevada a 75 °C, resultando em danos à proteção de ambas as regiões porosa e de barreira do filme, conforme demonstrado pelos autores por EIE [46].

Recentemente diversos estudos têm sido conduzidos acerca de revestimentos sol-gel como selantes para o óxido anódico de alumínio [17, 19, 34, 36–38, 41, 187, 188]. São sistemas de revestimentos mais complexos e robustos, que visam um bloqueio total dos poros, atingindo níveis de resistência à corrosão capazes de efetivamente substituir os processos envolvendo Cr(VI). Capelossi et al. [17] investigaram a anodização em TSA da liga AA2024 com e sem clad. Costenaro et al. [16] e Guadagnin [37] também realizaram anodização em TSA, porém para a liga AA2524. Considerando os 3 últimos trabalhos citados, o filme foi formado mediante imersão na solução precursora por 2 min, seguido de cura em estufa a 150 °C por 1 h. Concluiu-se que a deposição de revestimentos sol-gel sobre camadas anodizadas de alumínio foi capaz de cobrir uniformemente a superfície e bloquear as entradas dos poros, formando uma barreira capaz de impedir seu contato com o eletrólito e aumentar consideravelmente a resistência à corrosão da camada

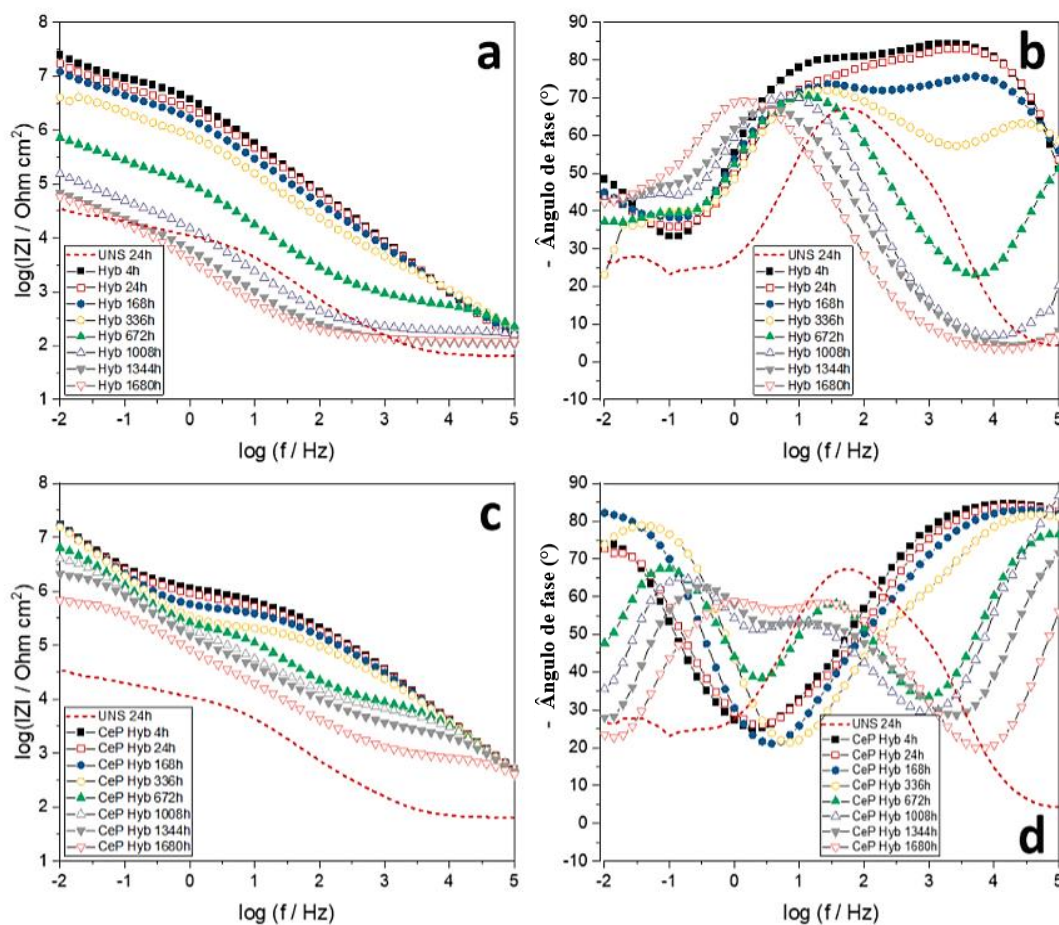
[17, 19, 41]. Nos modelos de circuitos equivalentes propostos por Capelossi et al. [17] (Figura 24), foi ilustrado que houve uma selagem completa após o revestimento sol-gel, enquanto a selagem hidrotérmica promoveu um bloqueio parcial. Além disso, reportou-se que a camada sem selagem apresentou um fenômeno de autosselagem durante a imersão na solução de NaCl 0,5 mol/L.



**Figura 24** – Modelos esquemáticos das camadas da liga Clad-AA2024-T3 anodizadas pós-tratadas e seus circuitos elétricos equivalentes para sem selagem (a), selagem hidrotérmica (b) e revestimento híbrido sol-gel (c). Adaptado de [17].

O. M. Prada Ramirez et al. [36] investigaram o uso de soluções contendo nanopartículas de Ce seguido de revestimentos sol-gel para a proteção da AA2024-T3 anodizada em TSA. O primeiro pós-tratamento se deu por imersão durante 2 min em solução de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  (10 % v/v) concentrada a 50 mmol/L, a 50 °C. Em seguida, prosseguiu-se à aplicação do revestimento sol-gel, adicionando tetra-etoxi-silano (TEOS) e 3-glicidoxipropil-trimethoxi-silano (GPTMS) a etanol e água destilada, além de ácido acético para ajuste do pH (3 a 3,2). Após 2 h de hidrólise, o revestimento foi aplicado por *dip-coating* e curado a 150 °C por 1,5 h. As amostras foram submetidas a 10 semanas de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Os autores reportaram um aumento na resistência a baixas frequências de 3 ordens de magnitude em relação à camada sem selagem para tempos de imersão mais baixos. Com o passar do tempo, contudo, um comportamento de deterioração do filme e consequente queda do módulo de impedância foi descrito (Figura 25). Além disso, as curvas passaram a apresentar 3 constantes de tempo em vez de 2, assim como descrito por Terada et al. [34], também para a liga AA2024-T3 anodizada e protegida por íons Ce(III) e revestimento sol-gel. Esse

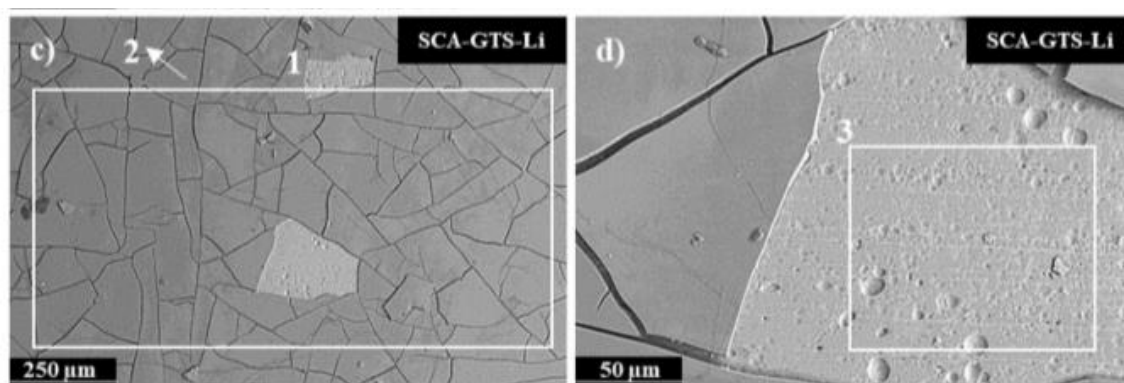
comportamento foi atribuído à absorção de eletrólito, indicando o momento em que se iniciaram reações eletroquímicas interfaciais pela entrada de espécies corrosivas do meio através do revestimento. Um deslocamento em direção a mais altas frequências foi observado ao longo da imersão após a formação da terceira constante de tempo, o que foi considerado um indício de aceleração cinética. Contudo, por ter mantido as 2 constantes de tempo por 2 semanas de imersão em NaCl 0,1 mol/L, esse revestimento foi considerado pelos autores uma barreira protetora efetiva [36].



**Figura 25** – Diagramas de Bode para amostras da liga AA2024-T3 anodizada em TSA selada com revestimento sol-gel híbrido (Hyb) (a, b) e pós-tratamento com  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  e selada com revestimento sol-gel híbrido (CeP Hyb) (c, d); UNS = curvas da amostra sem selagem para comparação [36].

R. del Olmo et al. [37] obtiveram filmes de sol-gel a partir de soluções precursoras de TEOS, GPTMS e  $\text{SiO}_2$  coloidal, além de  $\text{LiNO}_3$  em uma das condições e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em outra, como inibidores de corrosão. As camadas protegidas por esses revestimentos foram anodizadas em uma mistura de ácido sulfúrico e cítrico. Após 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L os autores observaram que trincas foram formadas nas superfícies, ocasionando seu destacamento no caso daquela que continha  $\text{LiNO}_3$

(Figura 26). Em termos de resistência à corrosão, o filme protegido pelo revestimento sol-gel sem a adição dos (presumidamente) inibidores de corrosão foi o que manteve os mais altos módulos de impedância ao longo do ensaio comparado à camada sem selagem, aumentando-o em quase 2 ordens de magnitude. Esse resultado foi associado a possíveis tensões internas intensificadas pela presença de sais de Li e Ce dentro do filme, que teriam, portanto, prejudicado o potencial protetivo da camada de sol-gel [37].

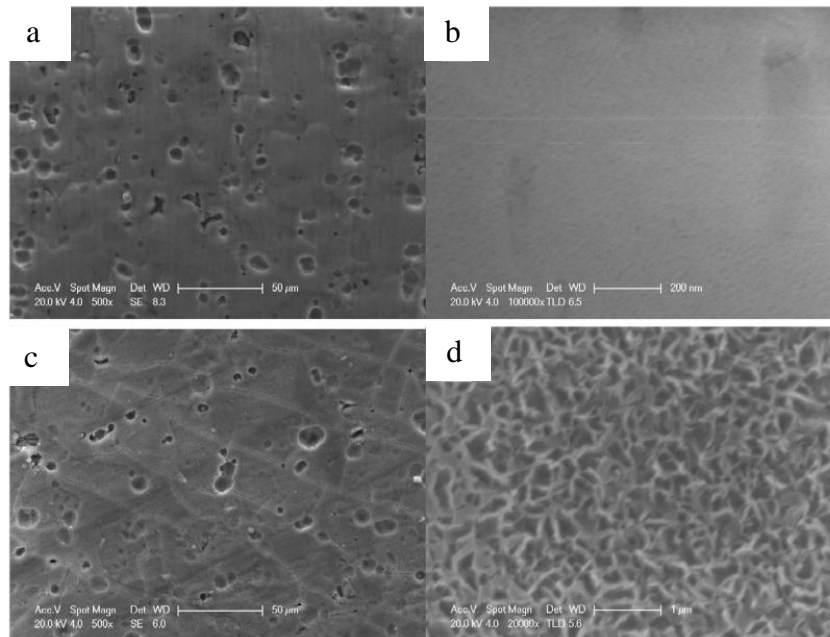


**Figura 26** – Trincas observadas nas micrografias de MEV do revestimento de sol-gel com  $\text{LiNO}_3$  após imersão em  $\text{NaCl}$  0,1 mol/L durante 29 dias [37].

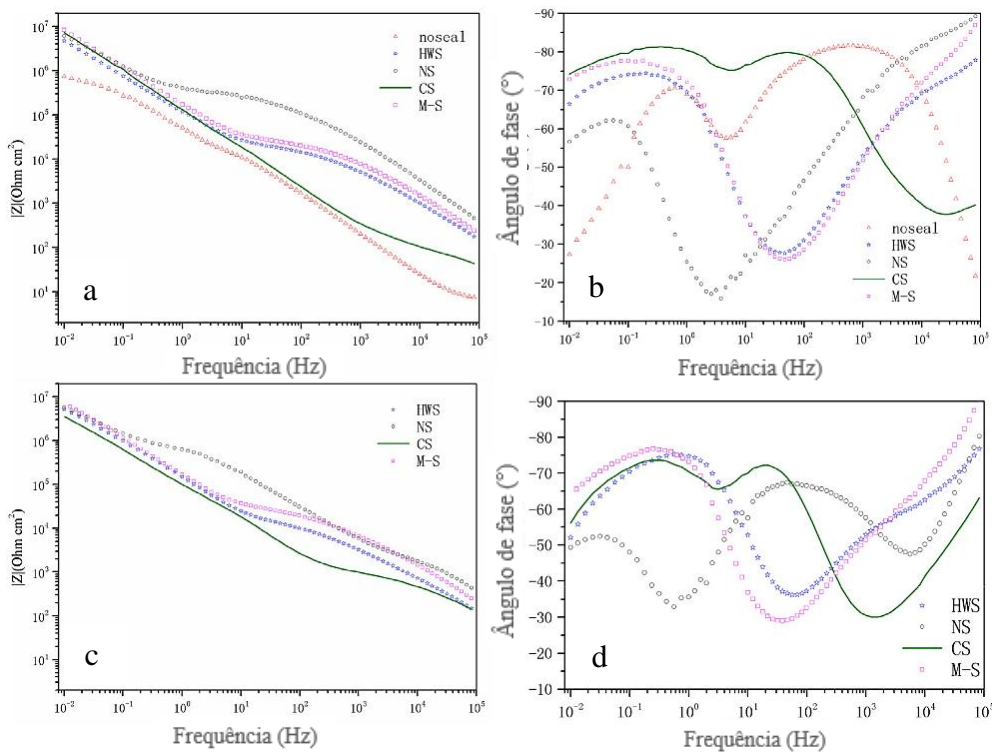
Wang et al. [49] investigaram um método de selagem à base de permanganato de potássio, nitrato de lítio e molibdato de sódio sobre a AA2024 anodizada em TSA por 23 min, realizado por imersão durante 30 min, a 70 °C. Os autores não especificaram as concentrações de cada composto e tampouco mencionam o pH da solução; porém, em estudo mais recente do mesmo grupo de pesquisa, foi reportado um pH de 7 a 9 para uma solução contendo os mesmos reagentes, apenas adicionando nitrato de sódio [50].

A morfologia obtida ficou semelhante à já conhecida para a selagem hidrotérmica, ou seja, a microestrutura lamelar em formato de pétalas, como pode ser observado na Figura 27 - d, indicativo da formação de pseudoboemita [49]. Já em termos de comportamento eletroquímico, esse tratamento foi comparado a outros 3: selagem hidrotérmica (HWS);  $\text{NiF}_2$  – 4 g/L, a 25 °C durante 30 min, seguido de imersão em água deionizada a 60 °C durante mais 30 min (NS);  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – 50 g/L, a 95 °C durante 30 min (CS). Segundo os autores, para o tratamento proposto (designado M-S), após 28 dias de imersão em  $\text{NaCl}$  3,5 %, pôde-se observar um comportamento eletroquímico semelhante ao observado para os tratamentos com dicromatos e com fluoreto de Ni, tornando esse procedimento bastante promissor para a substituição de selantes à base de Cr para a AA2024 anodizada em TSA. Contudo, as curvas observadas nos diagramas de Bode (Figura 28) indicam uma maior semelhança com a proteção promovida pela selagem

hidrotérmica (HWS), com módulo de impedância superior. Além disso, os autores reportaram a manifestação de uma autosselagem contínua da camada porosa protegida pelo revestimento M-S durante a imersão em NaCl [49].



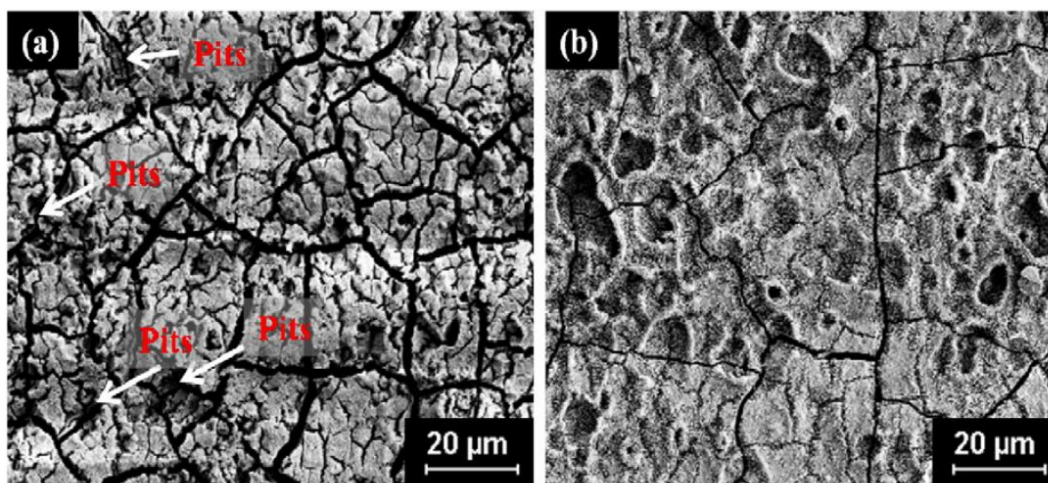
**Figura 27** - Micrografias de MEV das superfícies da liga AA2024 anodizada em TSA sem selagem (a, b) e seladas com o tratamento M-S (c, d) [49].



**Figura 28** - Diagramas de Bode comparando a liga AA2024 anodizada em TSA não selada (*noseal*) e selada com diferentes processos após imersão em NaCl 3.5% durante 1 h (a, b) e após 28 dias (c, d). Adaptado de [49].

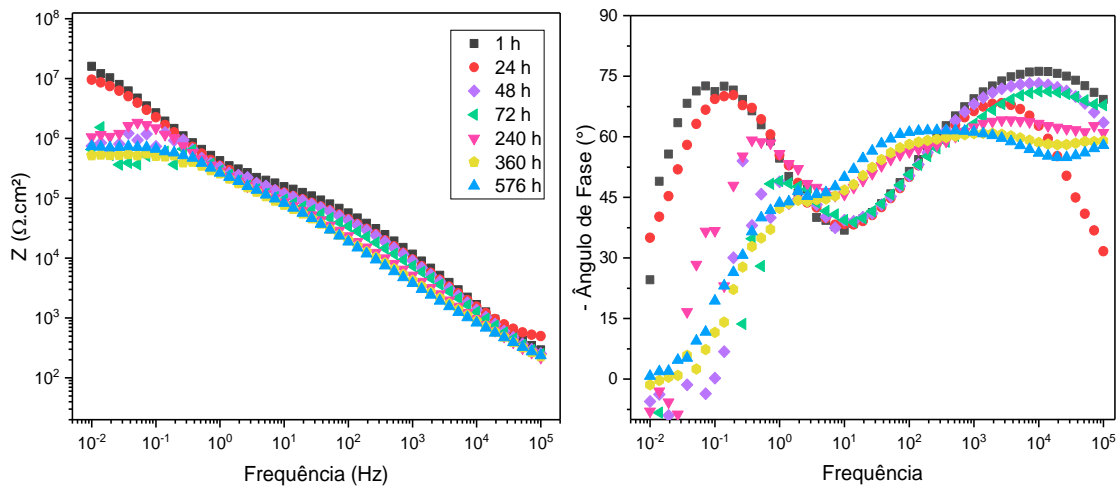
Outro pós-tratamento à AA2024 anodizada contendo oxianions de Mn e Mo foi desenvolvido por Yoganandan et al. [189]. A anodização foi realizada em ácido sulfúrico 10% (v/v) sob densidade de corrente constante de 20 mA/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 2 horas, a temperatura ambiente. O revestimento, chamado de PMMO, continha permanganato de potássio (9,5 g/L), molibdato de sódio (5 g/L) e nitrato de lítio (4 g/L) e foi depositado por imersão a 78 ± 2 °C durante 30 min. Resultados de XPS indicaram a presença de MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MoO<sub>x</sub> e MoO<sub>3</sub>, cujas energias de ligação correspondentes foram de 230,7, 232,4 e 233,6 eV. Quanto à presença de compostos de Mn, os espectros apresentaram 3 picos na região Mn 2p<sub>3/2</sub>, interpretados como MnO<sub>x</sub>, MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, respectivamente a 640, 642 e 646,2 eV, sendo que MnO<sub>x</sub>, segundo os autores, contemplaria a presença de óxidos e hidróxidos de Mn em diferentes estados de oxidação.

Já o comportamento avaliado por EIE apontou uma variação ínfima em valores de impedância em baixas frequências durante a imersão em NaCl 0,6 mol/L. Além disso, a impedância a 0,1 Hz em função do tempo de imersão em NaCl apresentou quedas seguidas de recuperações, comportamento que motivou a hipótese de que o sistema tenha apresentado efeito de autorreparação. Os autores reportaram, portanto, uma excelente resistência à corrosão para esse sistema, sendo considerada equivalente ou até mesmo superior àquela da convencional anodização crômica. A Figura 29 mostra a morfologia observada após imersão em NaCl durante 168 h, onde é possível observar trincas, consideradas pelos autores como microtrincas uniformes ao longo da espessura do filme. Por análises de EDS da seção transversal, detectou-se que tanto Mo quanto Mn foram incorporados à camada porosa durante o processo de selagem. No entanto, uma redução gradual na quantidade desses elementos foi verificada conforme se avançou em profundidade no óxido, o que os autores atribuíram à limitação na difusão dos inibidores em direção ao fundo dos poros durante o processo de selagem [189].



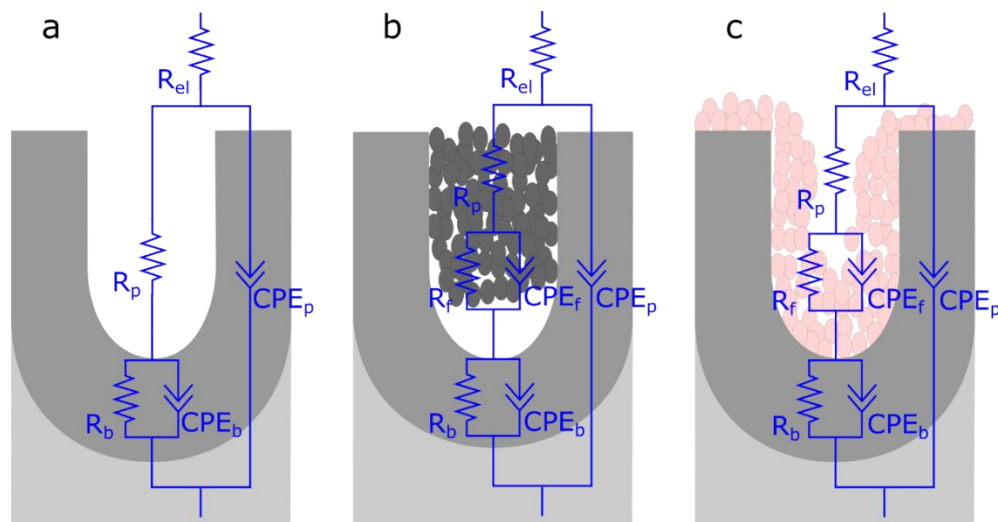
**Figura 29** – Micrografias de MEV da AA2024 anodizada em ácido sulfúrico com selagem hidrotérmica (a) e tratada com PMMO (b) após 168 h de imersão em NaCl 0,6 mol/L [189].

Em estudos anteriores da autora do presente trabalho [60, 129] foram encontrados resultados promissores para o revestimento de conversão de Zr como pós-tratamento para a liga AA7075 anodizada em TSA. Realizou-se anodização galvanostática, a 1 A/dm<sup>2</sup> e a 20 °C, durante 20 min. Já o revestimento de conversão foi obtido a partir de soluções simples de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> de concentração 0,1%, 0,5% e 1% em massa e pH entre 2,5 e 4, por *dip-coating* durante 2 min, à temperatura ambiente. Concluiu-se, após análises de MEV, EDS, ângulo de contato, EIE e análise macroscópica após imersão em NaCl, que o óxido de Zr precipitou sobre as camadas anódicas da liga, sendo capaz de penetrar parcialmente nos poros, bloqueando-os, gerando superfícies hidrofóbicas e aumentando a resistência à corrosão do material. Para a maioria das condições esse processo promoveu resistência à corrosão equivalente à selagem hidrotérmica e, para as soluções de 1% (15 g/L) de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> com pH 3 ou 3,5, os resultados foram superiores em durabilidade da proteção, com menor corrosão por pites [60, 129]. A Figura 30 mostra algumas curvas de EIE, enquanto a Figura 31 traz esquemas ilustrativos dos circuitos equivalentes obtidos a partir dessas curvas, comparando os 3 sistemas: sem selagem, selagem hidrotérmica e pós-tratamento com H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>.



**Figura 30** – Curvas de Bode variando o tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L para a liga AA7075 anodizada em TSA e pós-tratada com solução de conversão à base de  $H_2ZrF_6$  15 g/L, pH 3,5 durante 2 min [129].

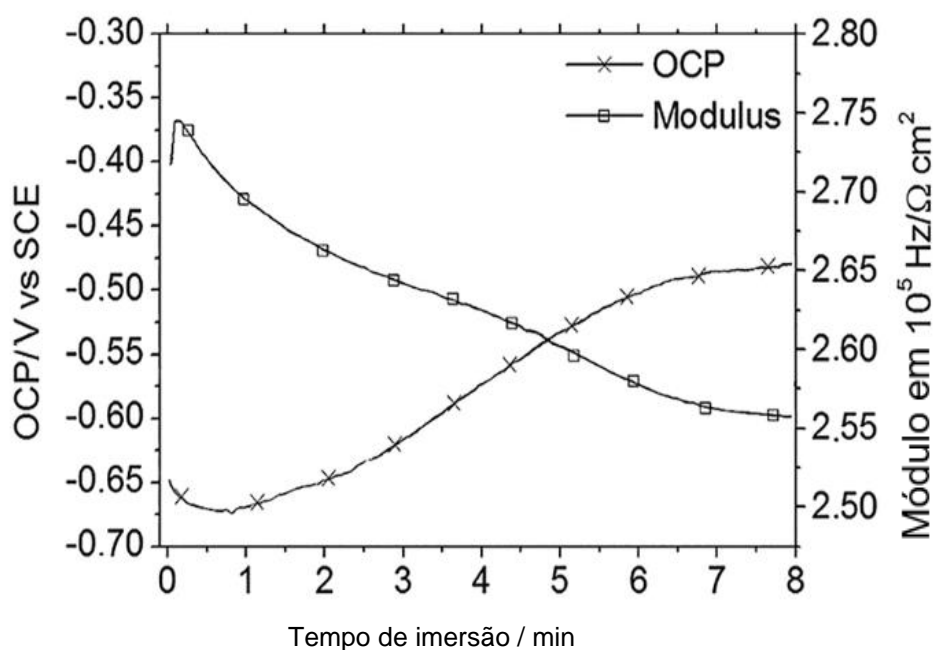
O mecanismo proposto para esse sistema foi análogo ao que se conhece para revestimentos de conversão sobre ligas não anodizadas: tem início com o ataque da superfície por parte dos íons  $F^-$ , o que aumenta o pH das regiões atacadas e permite a precipitação do óxido de Zr; neste caso, a precipitação ocorre não somente sobre a camada e as partículas catódicas que não foram consumidas ou anodizadas previamente, como também parcialmente dentro dos poros da camada anódica. Diante dos resultados obtidos, esse sistema simples, realizado à temperatura ambiente e livre de toxicidade foi considerado eficiente na proteção da liga de alumínio da série 7000 [60, 129].



**Figura 31** - 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) [60].

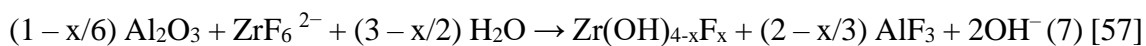


Chahboun et al. [57] apresentaram contribuições importantes para a compreensão do mecanismo de formação de revestimentos de conversão sobre camadas anodizadas. Estudos foram realizados para a liga AA2618 [58] e para a liga AA7175 [57], ambas com aplicação na indústria aeroespacial. Para a última, cuja composição se resume à presença de precipitados endurecedores de Zn, Mg e Cu, a anodização foi realizada em solução de 2 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 18 °C, a um potencial de 15 V até a formação de camadas de óxido de 10  $\mu\text{m}$  de espessura. A selagem foi realizada a 40 °C durante 20 min em solução aquosa contendo 0,01 mol/L  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  e 0,017 mol/L  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , cujo íon de atuação é  $\text{ZrF}_6^{2-}$ , com pH de 3,8. Ensaio eletroquímico para medir potencial em circuito aberto (OCP) e módulo de impedância foram realizados durante a selagem e as curvas obtidas foram avaliadas em função do tempo de imersão, de 0 a 8 min (Figura 32) [57].



**Figura 32** - Módulo de impedância eletroquímica in situ (a  $10^{-2}$  Hz) e medidas de OCP em função do tempo de imersão das amostras de AA7175 anodizadas em solução de selagem contendo  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Zr}_6^{-2}$  [57].

A partir de seus resultados eletroquímicos obtidos durante o processo de selagem, além de análises químicas por XPS e EDS, os autores sugeriram um mecanismo para a selagem dos poros da camada anodizada da liga AA7175. A primeira etapa identificada foi a de ativação, quando, logo no início da imersão, o óxido poroso de alumínio é dissolvido, induzindo à queda do potencial em circuito aberto e da impedância da camada. Os reagentes responsáveis por esse ataque são os fluoretos presentes na solução de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , conforme a Equação 7:



Essa reação provoca a alcalinização dentro dos poros e uma zona de difusão a uma distância de 10 µm acima dos poros, até o pH atingir 5. Além disso, os fluoretos penetram no óxido até 100 nm em profundidade e, então, hidroxifluoreto de zircônio começa a precipitar. Essa rápida entrada de fluoretos e precipitação dentro da rede nanoporosa da superfície anodizada foi atribuída por este e por outro autor ao tamanho diminuto dos fluoretos e sua carga negativa, compatível com a carga da superfície dos poros [57, 183].

A etapa subsequente foi de precipitação, onde os autores reportaram a formação de uma camada de 200-300 nm de espessura durante 5 a 7 min, até 6 a 8 min de impregnação. O crescimento da camada por precipitação provocou progressivamente um aumento do OCP da camada de óxido, enquanto o módulo de impedância caiu, indicando a modificação das paredes dos poros pela reação de troca iônica. Assim, ocorreu a hidrólise de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Zr}^{+4}$ . Fluorozirconatos formaram hidroxifluorozirconato de zircônio sólido por hidrólise parcial, segundo a fórmula genérica  $\text{Zr}(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x$ , conforme a Equação 8:

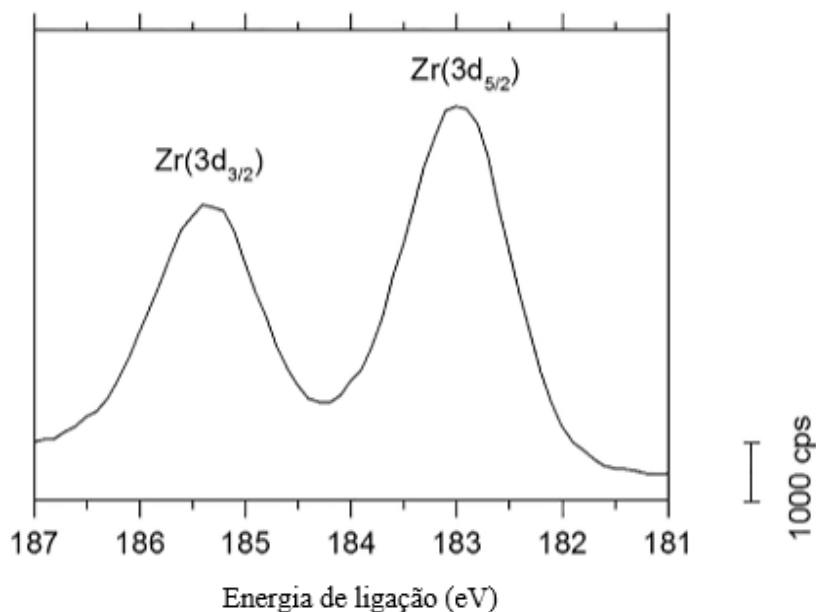


Sendo o valor de x determinado pela estequiometria do hidroxifluoreto de zircônio (difícil de determinar com precisão). Todos os experimentos dos autores mostraram que a hidrólise de fluorozirconato foi incompleta. E, por fim, a etapa de homogeneização, na qual ocorre a estabilização da impedância da camada devido à desaceleração da dissolução da camada. Enquanto isso, o potencial em circuito aberto aumenta, o que foi atribuído à homogeneização e densificação da camada de conversão [57].

Foi reportado que a troca entre o oxigênio da camada de alumina e os fluoretos dos íons  $\text{ZrF}_6^{2-}$  presentes na solução de conversão foi responsável por desencadear o processo de deposição do revestimento. Análises de XPS foram realizadas no revestimento resultante, cujo espectro é apresentado na Figura 33 [57].

Os autores descreveram a deposição de  $\text{Zr}(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x$ , designando-o como um agente ligante, responsável por fixar o principal agente anticorrosivo do revestimento, o hidrossulfato de Cr(III) [57]. O espectro deconvoluído da região Zr 3d apresentou um pico em 183 eV, atribuído a compostos como  $\text{ZrO}_3\text{F}_4$  ou  $\text{ZrO}_2\text{F}_5$  e outro em 185,3 eV [57], muito próximo à energia de ligação característica de  $\text{ZrF}_4$  [190]. O potencial em aumentar a resistência à corrosão da liga anodizada se atribuiu à capacidade demonstrada

por XPS do composto de Cr(III) em se oxidar a Cr(VI), conhecidamente eficaz no combate à corrosão, embora sabidamente prejudicial à saúde e ao meio ambiente [57].



**Figura 33** – Região Zr 3d do espectro de XPS obtido para o revestimento de  $\text{Cr}^3/\text{ZrF}_6^{-2}$  sobre a liga AA7175 anodizada [57].

Faz-se necessário dar prosseguimento à investigação de alternativas livres de Cr(VI) e sais de Ni como pós-tratamentos para proteção anticorrosiva de camadas anodizadas, a fim de que ampliar as possibilidades para que uma breve e generalizada substituição desses métodos nocivos seja impulsionada. Nesse sentido, este trabalho se propõe a investigar revestimentos de conversão combinando fluorozirconatos, molibdatos e permanganatos – espécies potencialmente adequadas a esse fim, conforme apontado por importantes estudos – sobre camadas anodizadas de uma liga de alumínio complexa, como é o caso da AA2024-T3, e de uma menos complexa: a Clad-AA2024-T3. A partir de pesquisas citadas nessa revisão da literatura, foram escolhidos parâmetros para a produção de revestimentos simples e eficientes. Diferentes formulações para a solução de conversão e a influência do tempo de imersão nas propriedades da camada obtida são variáveis avaliadas neste estudo, além da elucidação dos possíveis mecanismos de deposição envolvidos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

Investigar alternativas para a proteção anticorrosiva das ligas AA2024-T3 e Clad-AA2024-T3 anodizadas, utilizando revestimentos de conversão contendo Zr, Mo e Mn, obtidos por imersão simples à temperatura ambiente.

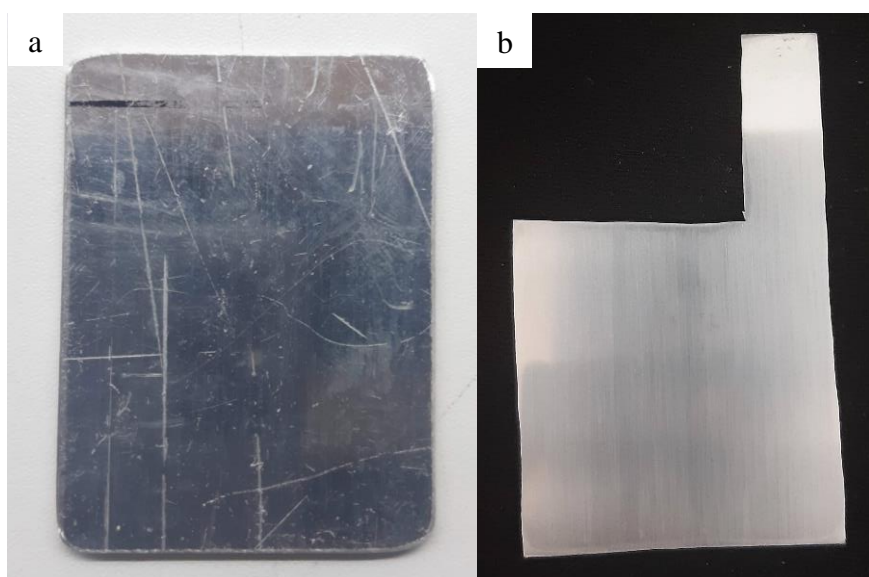
#### 3.2. Objetivos específicos

- Produzir e caracterizar camadas anodizadas sobre as ligas AA2024-T3 e Clad-AA2024-T3 pós-tratadas com revestimentos de conversão à base de  $H_2ZrF_6$ ,  $Na_2MoO_4$  e/ou  $KMnO_4$ ;
- Comparar diferentes revestimentos de Zr, Mo e/ou Mn em termos de morfologia (por MEV), composição química (por EDS e XPS), comportamento eletroquímico (por OCP, EIE e CEE), resistência à corrosão (por EIE, análises visuais e MEV/EDS após imersão em NaCl) e aderência à tinta (por ensaio de *pull-off*).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

As amostras obtidas para o trabalho foram cortadas utilizando serra de ourives em ambos os formatos apresentados na Figura 34, a partir de uma chapa da liga Clad-AA2024-T3 proveniente da Alcoa®. Para a maior parte do estudo a camada de clad foi removida para que a liga AA2024-T3 fosse o substrato avaliado. A composição após as etapas de preparação para remoção do clad, descritas na seção 4.2.1, foi aferida por fluorescência de raios X (FRX), cujos resultados estão presentes na Tabela 4.



**Figura 34** - Exemplos de amostras cortadas da liga Clad-AA2024-T3 (a) e AA2024-T3 (b).

**Tabela 4** – Composição química percentual em massa da liga AA2024-T3 utilizada no trabalho, medida por FRX.

	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	V	Cr	W
Bal.	4,45	1,24	0,633	0,172	0,146	0,079	0,056	0,030	0,025	0,011	

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Preparação das amostras para anodização**

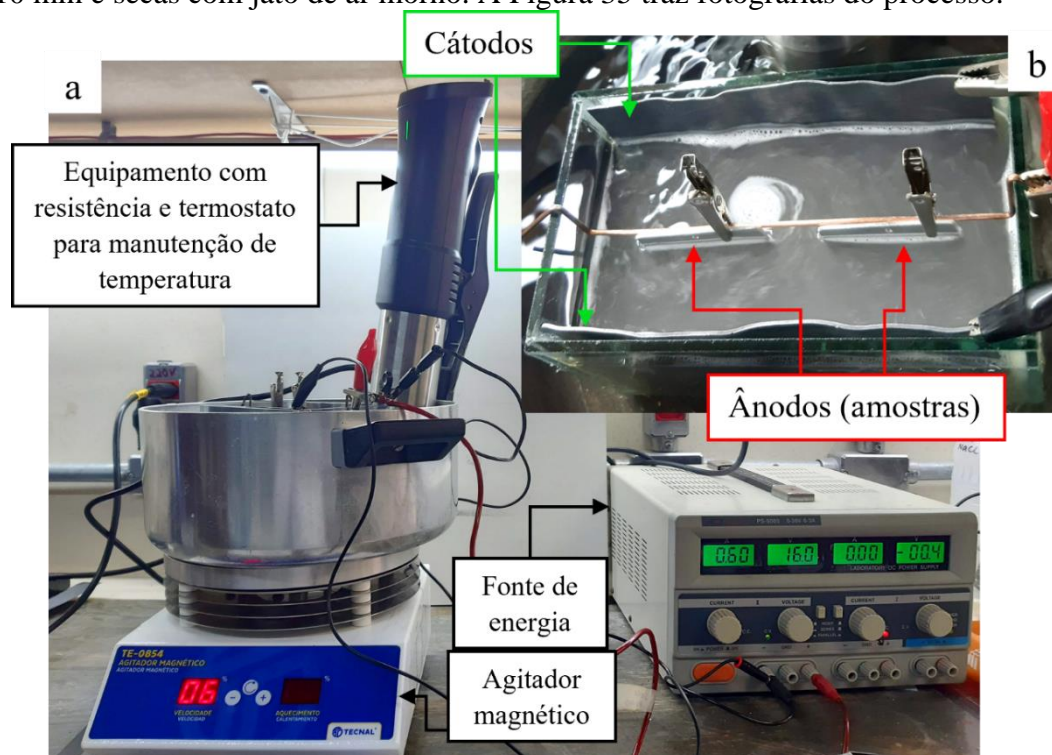
A preparação das amostras cortadas teve início pela remoção da camada de clad, visto que para a maior parte do trabalho a liga estudada foi a AA2024-T3. Essa remoção se deu primeiramente por um processo químico de decapagem intensa, em solução de NaOH 500 g/L a 50 °C durante 5 min e HNO<sub>3</sub> 15% (v/v) à temperatura ambiente (entre 20 e 25 °C) durante 15 s. Então, para confirmação da remoção da camada de clad, ao final dessa etapa as amostras eram analisadas por FRX (equipamento Thermo Scientific, modelo Niton XL3t), onde se conferia um aumento da concentração de Cu, de 2% – visto que a técnica não permite uma análise tão superficial, portanto atinge sempre uma região intermediária entre a liga e o clad – a 4,45% aproximadamente, indicando que se chegara à composição da AA2024. Para homogeneizar o acabamento das amostras, realizou-se a preparação mecânica com lixas de carvão de silício de granulometrias #400, #600, #1200 e #2000, até a obtenção de superfícies semipolidas. Detergente neutro e água deionizada foram utilizados durante o processo. A secagem foi realizada com jato de ar morno.

Antes de serem anodizadas as amostras passaram por desengraxe em solução comercial Saloclean 667N 70 g/L a 70 °C durante 10 min [60, 112, 129, 155]. Seguiram, então, para os processos de decapagem em banho alcalino e banho ácido, onde primeiramente as amostras foram imersas em NaOH 40 g/L a 40 °C durante 30 s [19, 41, 147] e, em seguida, em HNO<sub>3</sub> 30% (v/v) à temperatura ambiente durante 15 s [147, 191]. Lavagens eram realizadas em água deionizada após o desengraxe e cada etapa da decapagem, além de secagem com jato de ar morno ao final. O processo de decapagem pré-anodização também foi realizado para a preparação das amostras com clad, que, apesar de apresentarem defeitos superficiais consideráveis, não foram lixadas para garantir a preservação da camada sem precipitados.

### **4.2.2. Anodização**

O eletrólito utilizado para o processo de anodização foi uma solução de TSA, ou seja, ácido sulfúrico acrescido de ácido tartárico: 40 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 80 g/L C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Duas folhas de chumbo foram utilizadas como cátodos, cada uma com 10 cm de largura × 6 cm de altura, dispostas uma de cada lado da célula. As amostras ficaram posicionadas no

centro da célula, equidistantes a 3,5 cm de cada cátodo, presas a um fio de cobre por prendedores metálicos, garantindo um bom contato elétrico. Uma fonte de tensão do modelo iCEL PS-5000 foi utilizada para o fornecimento de 16 V de potencial, atingidos após 5 s e, a partir de então, mantidos até o tempo final de 20 min. O potencial de 16 V foi escolhido a partir dos resultados obtidos por H. Guadagnin [41] de maior porosidade e maior resistência à corrosão após diferentes selagens. A temperatura do eletrólito durante o processo foi de  $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$  em banho maria, mantida por um equipamento provido de resistência e termostato (*thermoplongeur* Inkbird 200W) posicionado dentro da célula de anodização. Agitação magnética foi mantida ao longo dos 20 min. Após cada anodização as amostras eram lavadas em banho ultrassônico com água deionizada durante 10 min e secas com jato de ar morno. A Figura 35 traz fotografias do processo.



**Figura 35** – Processo de anodização em andamento (a) e célula de anodização montada, dentro do banho para manutenção da temperatura (b).

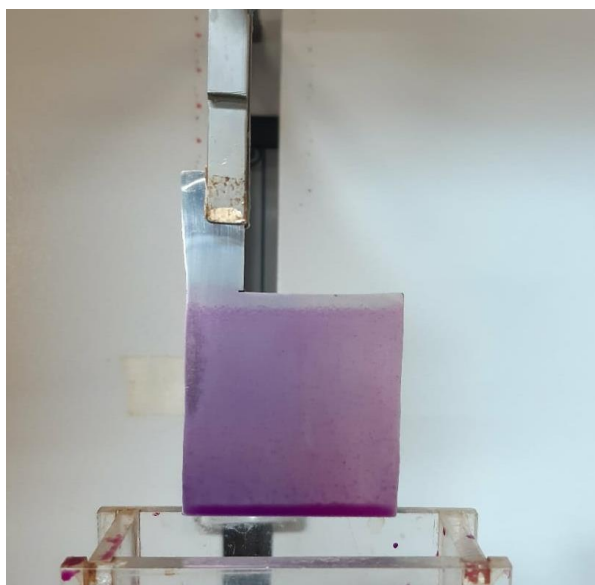
#### 4.2.3. Pós-tratamento com revestimentos de conversão

As amostras anodizadas foram imersas em soluções de conversão pelo método *dip-coating*, utilizando o elevador de disco Marconi MA765, a uma taxa de  $420\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  para a imersão e remoção, à temperatura ambiente. As primeiras soluções estudadas foram a de Zr e a de Zr-Mo-Mn, para as quais variou-se o tempo de imersão – 2, 5 e 10 min. O tempo de 2 min foi escolhido a partir do que já se havia obtido para um

revestimento à base de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  sobre a liga AA7075-T6 anodizada [60, 129], enquanto os tempos mais longos foram selecionados conforme os tempos de imersão reportados na literatura para revestimentos de conversão de Zr capazes de cobrir superfícies [103, 106]. Para as demais foi mantido o tempo de 5 min, que ao longo deste trabalho se mostrou mais promissor para o aumento da resistência à corrosão que o de 2 min, formando revestimentos com menos trincas que aqueles obtidos após 10 min de imersão. As soluções preparadas foram as seguintes:

1.  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  7,5 g/L – pH 3,5
2.  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  7,5 g/L +  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  7,5 g/L +  $\text{KMnO}_4$  7,5 g/L – pH 3,5
3.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  7,5 g/L +  $\text{KMnO}_4$  7,5 g/L – pH 3,5
4.  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  7,5 g/L +  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  7,5 g/L pH 3,5
5.  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  7,5 g/L +  $\text{KMnO}_4$  7,5 g/L – pH 3,5

O pH das soluções foi ajustado com NaOH 1 mol/L e, no caso da composição 3 (cujo pH inicial era 9,6), com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/L. Após as imersões as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com jato de ar morno. A Figura 36 apresenta uma amostra após imersão na solução 2 durante 10 min, antes da lavagem – após a qual a coloração advinda do permanganato desaparece. As amostras com clad foram tratadas somente com a solução 2, durante 5 e 10 min, e com a solução 1 somente para o teste de OCP com deposição simultânea. A partir do resultado de OCP foi tomada a decisão de avaliar somente o revestimento de Zr-Mo-Mn para esse substrato pelas demais técnicas.



**Figura 36** - Amostra após imersão por *dip-coating* durante 10 min na solução 2, antes da lavagem em água deionizada.



#### 4.2.4. Selagem hidrotérmica

Para fins de comparação, algumas amostras anodizadas passaram por selagem hidrotérmica, isto é, com água deionizada em ebulição, durante 20 min. Em seguida foram lavadas em água deionizada e secas com jato de ar morno. A temperatura também foi mantida pelo equipamento *thermoplongeur*.

#### 4.2.5. Designação das amostras obtidas

Foram atribuídos nomes mais curtos a cada amostra, visando simplificar as legendas e as discussões dos resultados. A Tabela 5 apresenta as nomenclaturas escolhidas. Números ao lado das letras indicam o tempo de imersão nas soluções de conversão.

**Tabela 5** – Nomenclaturas dadas às amostras produzidas

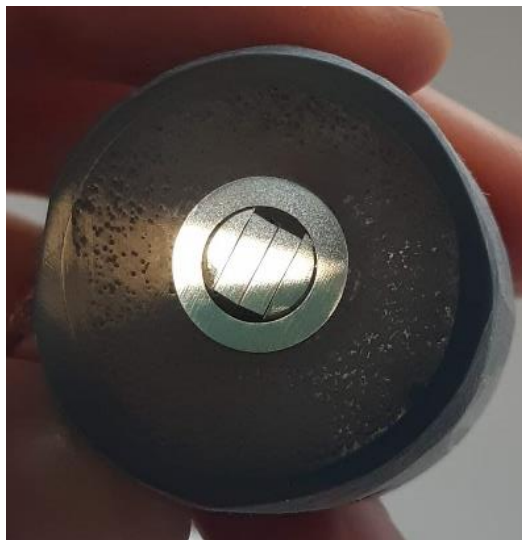
<b>Amostra</b>	<b>Nome</b>
Sem selagem	SS
Selagem hidrotérmica	SH
Zr	Z
Zr-Mo-Mn	ZMM
Mo-Mn	MM
Zr-Mo	ZMo
Zr-Mn	ZMn
Clad sem selagem	C-SS
Clad-Zr-Mo-Mn	C-ZMM

#### 4.2.6. Caracterização e avaliação da resistência à corrosão das amostras

##### 4.2.6.1. MEV e EDS

As amostras foram cortadas em áreas de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> com serra de ourives para que coubessem nos *stubs*, isto é, nos suportes para análises de MEV e EDS. As micrografias de MEV e as análises de EDS das superfícies foram obtidas por um equipamento ProX da marca Phenom, utilizando tensões de aceleração de 5 e 10 kV e, para obter micrografias em melhor resolução, também de 15 kV. Amostras de seção

transversal foram cortadas com serra de ourives e embutidas em pequenos *stubs* cilíndricos utilizando resina acrílica de cura a frio e estruturas de tubos de PVC cortadas. A preparação dessas amostras passou por lixas de SiC de granulometria #240 a #4000 e pano de polimento de feltro com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  até se atingir acabamento espelhado (Figura 37).



**Figura 37** – Exemplo de amostra embutida e polida para análise de MEV da seção transversal.

#### **4.2.6.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)**

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi realizada no Instituto de Química da UFRGS, em uma estação de análise de superfície Omicron-SPHERA com radiação Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) como fonte de excitação. Espectros de alta resolução de regiões específicas foram registrados com uma energia de passagem de 10 eV, enquanto varreduras de levantamento foram medidas utilizando-se 50 eV. As amostras analisadas foram aquelas obtidas após 5 min de imersão sobre a liga AA2024-T3 anodizada, para que a comparação fosse entre as diferentes composições de soluções. O programa CasaXPS foi utilizado para a análise dos espectros.

#### **4.2.6.3. Ensaios de potencial em circuito aberto (OCP) durante deposição das camadas de conversão**

Ensaios de OCP foram empreendidos em amostras anodizadas durante a deposição de cada uma das diferentes soluções de conversão. Os ensaios foram realizados

utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT302, ao longo de 15 min durante a imersão em cada solução, para a formação das respectivas camadas sobre o óxido anódico. Foi utilizada uma célula eletroquímica de 2 eletrodos, sendo um eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L (+ 0,207 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) o eletrodo de referência. Os ensaios se deram à temperatura ambiente (entre 20 °C e 25 °C) e, em cada célula eletroquímica, a área exposta da amostra – eletrodo de trabalho – foi de 7,07 cm<sup>2</sup>. Para isso, as soluções foram vertidas nas células eletroquímicas no momento do ensaio. Foi determinado que cada ensaio começasse 6 s após o “start” no programa Nova, para que a solução preenchesse devidamente a célula. As análises foram realizadas em duplicata.

#### **4.2.6.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Para a análise da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi utilizada uma solução de NaCl 0,5 mol/L. As células eletroquímicas utilizadas foram as mesmas descritas no subcapítulo anterior, com a mesma área de exposição da amostra. As curvas de EIE foram adquiridas em uma faixa de frequência de 10<sup>5</sup> Hz a 10<sup>-2</sup> Hz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (RMS) no potencial de circuito aberto – realizado por 1 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 1 hora a 30 dias.

#### **4.2.6.5. Proposição de Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE)**

A avaliação quantitativa dos dados de EIE foi realizada para os revestimentos que apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos. Os diagramas obtidos após 1 hora e 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L foram ajustados 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 EIS Spectrum Analyser.

#### **4.2.6.6. Comparação macroscópica de resistência à corrosão em NaCl**

As amostras ficaram imersas em NaCl 0,5 mol/L em células em cujas áreas expostas foram de 7,07 cm<sup>2</sup>, durante 30 dias. Após esse período, suas superfícies foram fotografadas e comparadas em termos de quantidade e tamanho de pites.

#### 4.2.6.7. MEV e EDS após ensaio de imersão em NaCl

Regiões corroídas ou aparentemente corroídas das amostras fotografadas após 30 dias de imersão em NaCl foram cortadas com serra de ourives e analisadas por MEV e EDS. O equipamento e parâmetros utilizados foram os mesmos descritos na seção 4.2.7.1.

#### 4.2.6.8. Ensaio de aderência

Amostras com maior resistência à corrosão foram selecionadas para a avaliação de suas propriedades de aderência à tinta segundo a norma ASTM D4541-22 [192], considerando a frequente etapa de pintura pela qual peças anodizadas passam, a depender da aplicação. A camada de tinta epóxi foi aplicada por *dip-coating*, com velocidade de descida e de remoção de  $420 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figura 38); o tempo de secagem ao ar foi de 2 dias. A espessura de tinta atingida foi de  $115.75 \mu\text{m} \pm 14$ , aferida pelo medidor de espessura Byki-test 7500. Suportes *dolly* de 10 mm de diâmetro foram coladas sobre as superfícies com adesivo Araldite® Profissional bicomponente, cujo tempo de cura era de 20 min, porém como garantia os ensaios foram realizados no dia seguinte. As medidas de aderência foram obtidas pelo método *pull-off*, utilizando o equipamento portátil PosiTest AT-A (Figura 39), a  $1 \text{ MPa/s}$ . Os ensaios foram realizados em duplicata.



**Figura 38** – Amostra sendo pintada pelo método dip-coating.



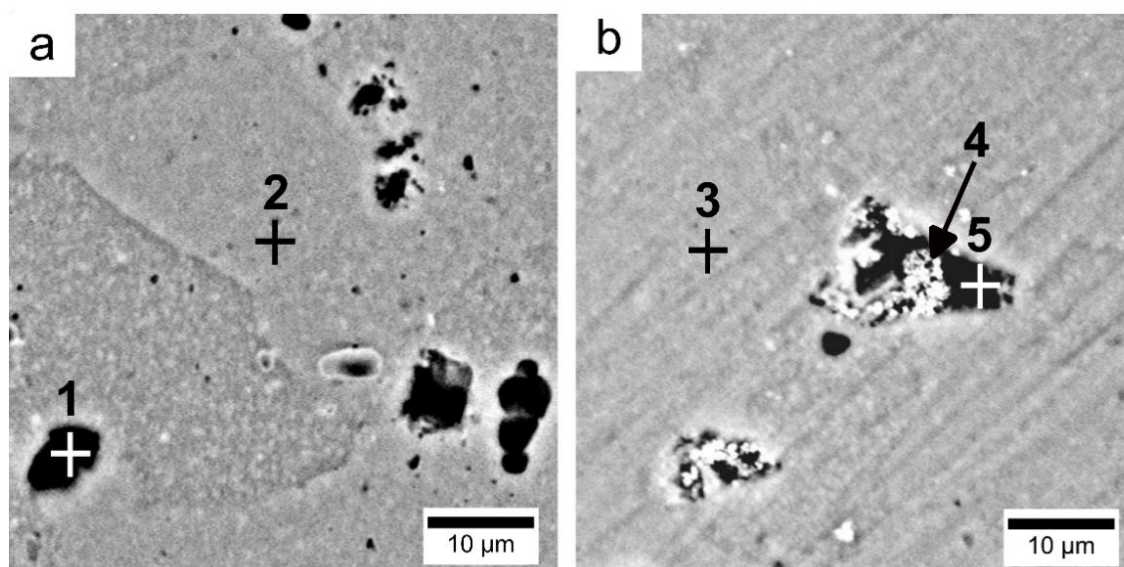
**Figura 39** – Equipamento *pull-off* para medidas de aderência.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização morfológica por MEV e EDS dos revestimentos sobre a liga AA2024-T3 anodizada

#### 5.1.1. Análises de topo

As análises de MEV foram realizadas para amostras de topo, buscando avaliar a morfologia de cada revestimento sobre a liga AA2024-T3 anodizada. As imagens apresentadas foram obtidas sob tensão de 15 kV, enquanto as análises de EDS foram realizadas sob 5 kV, visando obter as composições químicas da camada mais externa possível, isto é, do revestimento de conversão. A Figura 40 apresenta as morfologias observadas para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem e selada em água fervente durante 20 min. A Tabela 6 traz a composição semiquantitativa obtida por EDS para a região de cada micrografia e para cada ponto indicado. Faz-se uma comparação da composição química obtida nas análises pontuais à detectada na região inteira, cujos valores são tomados como referência, a fim de compreender a existência de sítios preferenciais de deposição e avaliar a homogeneidade do filme formado.



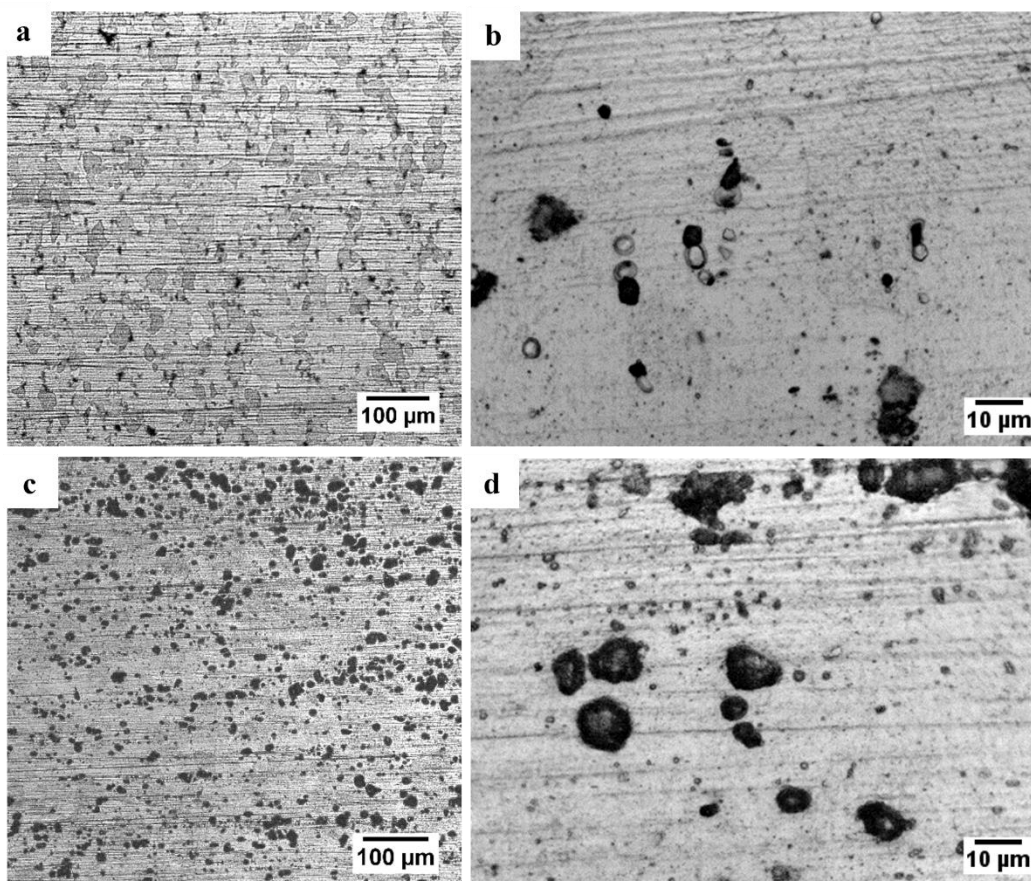
**Figura 40** - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e selada hidrotérmicamente (b).

As amostras apresentaram morfologia semelhante, contendo defeitos ou cavidades ao longo da superfície anodizada, algumas delas ao lado de precipitados ricos em cobre. Esse resultado é coerente com o que se sabe sobre a corrosão preferencial característica de ligas que têm o cobre como principal elemento formador de fases, portanto as cavidades podem ter sido formadas tanto no processo de decapagem quanto no de anodização [1, 138, 152]. Análises de microscopia ótica apresentadas na Figura 41 foram

realizadas a fim de verificar qual o papel de cada uma dessas etapas na formação das cavidades.

**Tabela 6** - Composição química percentual em massa detectada por EDS para as regiões demarcadas e para cada ponto indicado na Figura 40.

Ponto/região	O	Al	S	Cu
Região a (SS)	54,57	42,07	3,36	-
1	54,64	41,66	3,70	-
2	49,44	46,76	3,81	-
Região b (SH)	62,54	35,77	1,69	-
3	58,41	38,60	1,43	-
4	47,75	26,86	5,85	17,94
5	60,76	33,19	2,27	-



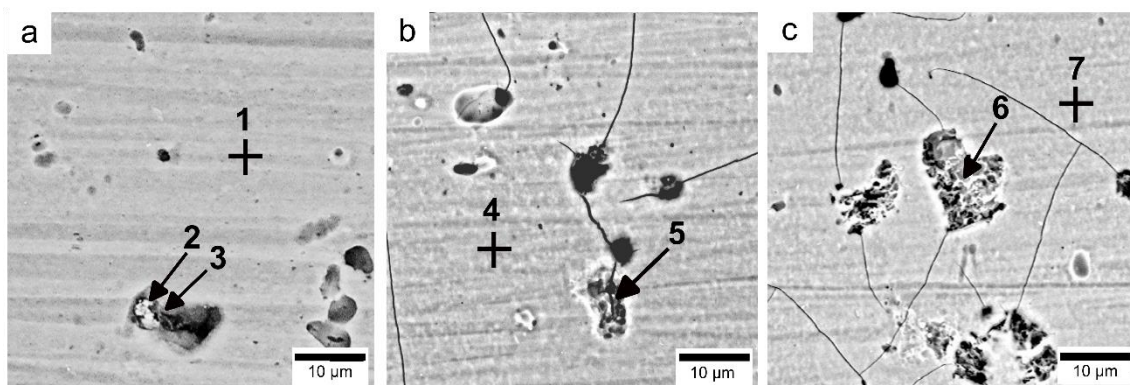
**Figura 41** – Micrografias óticas da liga 2024-T3 após a etapa de decapagem prévia à anodização (a, b) e após anodização (c, d).

Conforme já descrito na literatura, a anodização foi a etapa em que a maioria dos precipitados foi dissolvida [141]. A superfície anodizada sem selagem apresentou

percentuais de Al, O e S atribuídos à alumina, enquanto a selada em água fervente apresentou uma composição compatível com o óxido anódico parcialmente fechado por alumina hidratada (pseudoboemita). A magnificação a que se chegou não permitiu observar sua morfologia característica, em formato de pétalas ou lamelas.

Verificou-se a presença de enxofre residual, o que é esperado para camadas anódicas, pois o processo de remoção do excesso de ácido não impede que fique alguma quantidade remanescente [14]. Porém, considera-se como um indicativo de que a selagem dos poros não foi completa – nem mesmo na região livre de defeitos ou precipitados (ponto 3). Ainda, uma maior concentração desse elemento foi detectada no ponto em que há a partícula de segunda fase (ponto 4); logo, é possível que ela tenha ancorado uma maior quantidade de ácido durante a anodização.

A Figura 42 apresenta as micrografias observadas para as amostras Z-2, Z-5 e Z-10. A morfologia da amostra Z-2 apresenta defeitos/cavidades, provenientes dos processos de decapagem e anodização, comuns para a liga AA2024-T3, bem como para outras ligas de composição complexa [6], [96], [160]. Além disso, não apresenta depósitos mais claros de óxidos de Zr dispostos em algumas regiões da superfície como é comum para revestimentos de conversão à base de  $H_2ZrF_6$  obtidos diretamente em ligas de Al [99, 100, 102, 105]. Esse resultado sugere a formação de um filme homogêneo sobre toda a superfície, confirmada por EDS. Na Tabela 7 constam os valores detectados por EDS para cada ponto e para as regiões das micrografias da Figura 42.



**Figura 42** - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e tratada com revestimento de conversão de Zr durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).

Ainda que a análise química por EDS seja semiquantitativa, isto é, não detecte as quantidades exatas, ela é capaz de fornecer valores aproximados das quantidades de cada elemento presente em cada região ou ponto analisado. Assim, considerando a quantidade considerável de Zr detectada, pode-se antecipar que houve a formação do óxido de Zr na



superfície da amostra Z-2. É possível observar que a quantidade de flúor aumenta em pontos nos quais a quantidade de Zr aumenta, o que sugere uma influência direta do ataque dos íons fluoreto na precipitação do revestimento, conforme aponta a literatura [100–102, 104]. A presença de enxofre se deve a alguma quantidade de ácido sulfúrico remanescente do processo de anodização dentro dos poros da camada anódica, o que, assim como ocorreu para a amostra que passou por selagem hidrotérmica, indica que ela não foi completamente selada – neste caso, pelo revestimento de conversão. Já a presença de sódio pode ser oriunda do processo de ajuste de pH das soluções de conversão, para o qual se utilizou NaOH 1 mol/L.

**Tabela 7** - Composição química percentual em massa detectada por EDS para a região demarcada e para cada ponto indicado na Figura 42.

Ponto/região	O	Al	Zr	F	S	Cu	Mg	Na
Região a (Z-2)	56,49	33,74	7,97	-	1,80	-	-	-
1	50,71	31,55	8,21	4,47	1,20	-	-	1,19
2	40,06	21,85	3,44	-	4,47	29,23	0,95	-
3	55,86	34,03	6,56	2,64	-	-	-	0,91
Região b (Z-5)	49,29	26,50	15,89	5,52	1,57	-	-	1,23
4	46,19	28,38	15,76	4,79	1,63	-	-	1,02
5	44,23	28,44	18,18	4,21	0,80	1,06	-	0,90
Região c (Z-10)	40,58	22,04	26,65	6,15	1,18	-	-	1,41
6	37,45	21,96	30,41	5,27	1,52	-	-	1,27
7	40,04	23,33	26,95	5,25	1,36	-	0,21	1,12

Tanto sobre (ponto 2), quanto próximo ao precipitado de cobre (ponto 3), a quantidade de Zr encontrada foi menor que aquela da região livre de precipitados (ponto 1). Tal constatação indica que precipitados de cobre não atuaram como catalisadores da precipitação do revestimento de conversão Zr, o que contraria o comportamento descrito por Sarfraz et al. [193], quando o revestimento de conversão de Zr foi depositado diretamente sobre uma liga de alumínio com precipitação de óxido de cobre, bem como o que propôs Santa Coloma et al. [54], quando o revestimento de Zr-Mo-Mn foi depositado diretamente sobre ligas de alumínio contendo intermetálicos ricos em cobre. Porém está, de certa forma, de acordo com o reportado por George, Skeldon e Thompson

[103], que indicaram uma tendência à diminuição da taxa de crescimento da camada nanométrica do óxido de Zr quando em presença de cobre, em relação à condição sem adição desse elemento na liga.

A morfologia da amostra Z-5 (Figura 42-b), diferentemente da amostra Z-2, apresentou algumas trincas ao longo de sua superfície, o que, segundo a literatura, pode ocorrer para revestimentos de conversão onde a camada formada é um óxido e, portanto, apresenta essa suscetibilidade [99–103]. Além disso, as trincas indicam que a espessura desse revestimento, obtido após um tempo maior de imersão – 5 min – ficou mais elevada e, provavelmente no momento da secagem, foi submetida à desidratação e a tensões de retração. Segundo George F.O., Skeldon P. e Thompson G.E. [103], essas trincas também podem se manifestar no momento do corte ou, ainda, quando a amostra é submetida ao vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Análises de MEV da seção transversal, descritas no subcapítulo 5.1.2. são capazes de elucidar se as trincas se propagaram em direção ao substrato ou se mantiveram superficiais, dentro da espessura da camada de conversão. Contudo, as trincas podem ser interpretadas como um indicativo de que o revestimento de conversão de Zr foi capaz de crescer uma camada de conversão a partir da camada anódica porosa, isto é, que se chegou ao pH necessário para a precipitação e formação de uma morfologia característica de revestimentos de conversão com espessura considerável.

Os mesmos defeitos da amostra Z-2 foram observados na superfície da amostra Z-5, característicos dos processos de destacamento e/ou corrosão preferencial dos precipitados durante a decapagem e a anodização. Pode-se considerar até mesmo que esses defeitos possuam dimensões ligeiramente maiores. A explicação para isso pode estar no ataque promovido pelos íons fluoreto, que, nesta amostra, provavelmente foi mais intenso devido ao maior tempo de imersão ao qual ela foi submetida.

Quanto à composição do revestimento da amostra Z-5, o teor de Zr na região analisada praticamente dobrou em relação à da amostra Z-2. Esse é um indício que está de acordo com a literatura [102, 104], isto é, o aumento do tempo de imersão na solução de conversão – ainda que limitado – é uma maneira eficiente de aumentar a quantidade de óxido depositado. É possível que os produtos da deposição sejam mais complexos que  $ZrO_2$ , o que será elucidado via análise de XPS no subcapítulo 5.2. Foi possível verificar certa homogeneidade, evidenciada pela baixa discrepância entre o teor de Zr detectado na análise da região e os teores encontrados nos pontos. Foram detectadas quantidades de

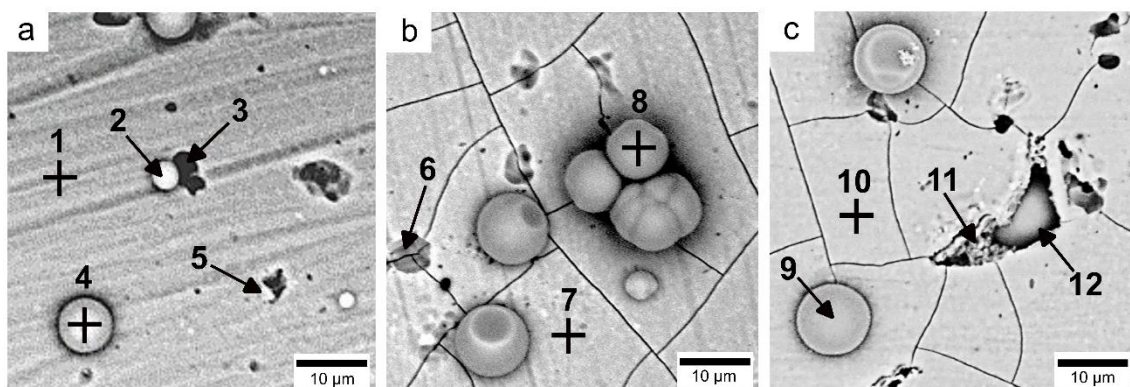
flúor muito próximas às encontradas na amostra Z-2, ao redor de 4,5% nos pontos da camada sem defeitos ou precipitados (1 e 4). Alguma quantidade de enxofre ainda está presente, indicando que provavelmente ainda não se tenha atingido a selagem total da camada porosa.

Na amostra Z-10 (Figura 42-c) é possível identificar uma morfologia com algumas regiões aparentemente mais atacadas ao longo da superfície. Trincas em maior densidade em comparação às da amostra Z-5 também podem ser observadas, indicativo de que um filme de maior espessura ou densidade foi formado sobre a camada anódica da liga. A morfologia da amostra Z-10 se mostrou bastante complexa e heterogênea, porém a concentração percentual de Zr detectada na região analisada foi 68% maior comparada à da amostra Z-5, característica que pode influenciar sua resistência à corrosão, ainda que esse aumento tenha sido menor se comparado ao observado entre Z-2 e Z-5. Esse resultado indica um aumento não-linear do teor de Zr com o tempo de imersão, isto é, provavelmente a deposição da camada entre 5 e 10 min se dá de maneira diversa àquela entre 2 e 5 min. Mecanismos de deposição descritos na literatura para revestimentos de conversão sobre ligas de alumínio com [57] e sem anodização [104] sugerem que uma etapa de deterioração é comum após mais longos tempos de imersão.

A região da camada de óxido aparentemente mais intensamente atacada (ponto 6 – Figura 42) foi a que apresentou maior quantidade de Zr, o que pode ser considerado um comportamento coerente, demonstrando que nessas regiões a reação dos íons fluoreto provocou maior alcalinização local, permitindo maior precipitação do revestimento de Zr. Não obstante, o ponto 7, que não aparentou nenhuma atipicidade, também apresentou elevada quantidade de Zr, indicando que a camada de conversão também teve uma boa cobertura sobre as regiões livres de precipitados.

A Figura 43 apresenta as micrografias de MEV das amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10. Devido à maior complexidade deste revestimento de conversão, uma vez que é formado a partir de uma mistura de três reagentes, e não mais somente um, foram escolhidos mais pontos das superfícies para serem analisados por EDS. Em um ponto, localizado em uma zona livre de precipitados, as análises foram realizadas utilizando duas tensões diferentes, 5 e 10 kV, a fim de possibilitar uma maior abrangência para a correta identificação dos elementos de interesse, além de utilizar a diferença de alcance em profundidade obtido por cada uma – quanto menor a tensão, mais próxima à superfície será a análise – para auxiliar na compreensão acerca da forma como esse revestimento se

deposita sobre ou dentro da camada anódica porosa. A Tabela 8 traz as composições relativas às regiões de análise e dos pontos indicados na Figura 43.



**Figura 43** - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).

**Tabela 8** - Composição química percentual em massa detectada por EDS para a região da micrografia e para cada ponto indicado na Figura 43.

Ponto/região	O	Al	Zr	F	Mo	Mn	Cu	Mg	K	Na
Região (ZMM-2)	50,38	27,27	15,79	-	6,55	-	-	-	-	-
1	51,51	33,16	15,34	-	-	-	-	-	-	-
1 (10 kV)	50,09	30,31	12,25	-	5,35	-	-	-	-	-
2	34,72	21,61	8,69	16,85	4,69	-	-	-	7,95	2,31
3	46,71	32,03	12,85	2,93	3,54	-	-	-	-	-
4	32,72	25,24	7,49	22,56	-	-	-	0,48	6,89	2,89
5	48,29	28,44	11,99	2,33	6,32	-	-	-	-	-
Região b (ZMM-5)	38,56	16,26	27,89	8,78	4,55	2,73	-	-	-	1,24
6	35,18	14,42	27,37	7,86	5,23	6,80	-	-	2,43	0,71
7	34,94	14,20	26,45	8,46	5,77	4,86	-	-	2,69	0,74
8	27,99	13,93	19,37	19,52	2,19	7,38	-	-	6,78	2,84
Região c (ZMM-10)	35,15	9,02	46,66	9,17	-	-	-	-	-	-
9	20,05	8,34	27,81	17,33	4,62	11,07	-	-	6,70	2,79
10	31,91	9,34	43,20	7,81	4,72	3,02	-	-	-	-
11	27,61	6,54	43,04	8,43	7,84	5,07	-	-	-	-
12	21,09	9,17	30,42	17,20	3,17	11,46	-	-	5,08	2,41

A morfologia da amostra ZMM-2 (Figura 43-a) se revelou semelhante à da Z-2, sem trincas, porém com o incremento de uma nova microestrutura, esférica, espalhada homogeneamente por toda a superfície. Algumas dessas esferas se localizam junto aos defeitos da camada anódica, enquanto outras estão depositadas acima dela. Semelhante morfologia já foi verificada por alguns autores para revestimentos de Mo-Mn [121] e Mo-Mn-Zr [54] diretamente sobre ligas de alumínio.

O percentual de Zr da amostra ZMM-2 aumentou 98% em relação à Z-2, ficando próxima à encontrada para a amostra Z-5. Este resultado pode ser o primeiro indício de que os ânions de Mo e Mn tenham atuado como catalisadores da deposição de  $ZrO_2$  (e/ou outros compostos contendo Zr), sobre a liga AA2024-T3 anodizada. Considerando o potencial oxidante dos oxiânions de Mo e Mn, tal hipótese tem embasamento do ponto de vista químico [8, 54, 114–116, 121]. A quantidade de Mo detectada na análise regional ficou mais de 50% abaixo da quantidade de Zr, enquanto a presença de Mn não foi verificada em nenhum ponto – indicando que a quantidade do elemento ficou abaixo do limite inferior de detecção do equipamento ou que ele se manteve solubilizado e não precipitou na superfície. Os pontos 2 e 4, sobre os precipitados esféricos, apresentaram composições químicas bastante similares, com elevada quantidade de F, Zr, Al e O, além de Mn, K e Na. O revestimento Z-2 apresentou esferas de diferentes dimensões. O precipitado do ponto 2, menor, apresentou certa quantidade de Mo, além de um menor teor de F comparado ao do ponto 4.

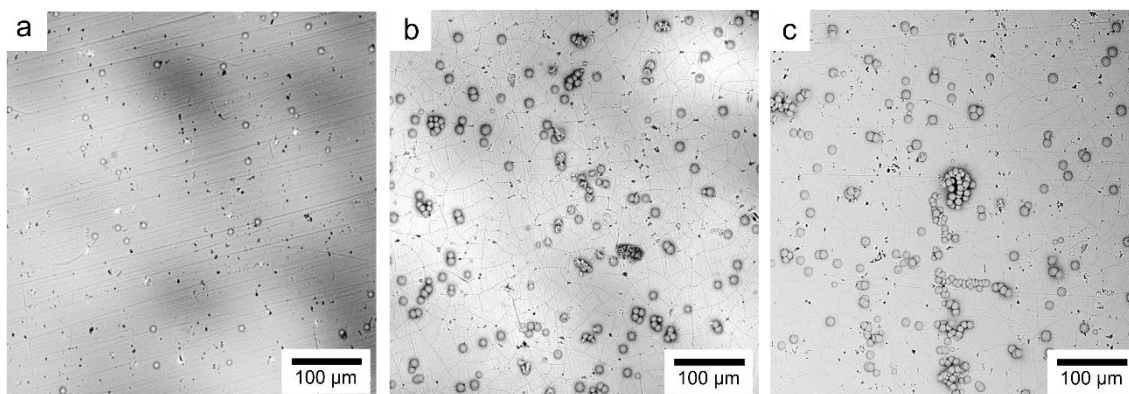
Alguns autores verificaram morfologias semelhantes para revestimentos de Mo-Mn [121] e Mo-Mn-Zr [54] diretamente em ligas de alumínio. Para o revestimento de Mo-Mn sobre a liga AA2024 sem clad, foi registrada uma morfologia de *mudcrack* – como as fissuras que surgem na lama seca – juntamente com partículas brancas, e os autores utilizaram EDS para verificar a presença de óxidos e hidróxidos de Al, Mo e Mn [121]. Por outro lado, não foram observadas trincas no revestimento de Mo-Mn-Zr sobre AA2024, embora se tenham formado precipitados esféricos, que foram atribuídos a óxidos, hidróxidos e fluoretos dos metais envolvidos (Mo, Mn e Zr) [54].

Por outro lado, a composição encontrada para os precipitados esféricos pode ser comparada a resultados obtidos por Yi et al. [101] para um revestimento obtido a partir de ácidos hexafluorotântico e hexafluorozircônico acrescidos de NaF. Os precipitados esféricos apresentaram morfologia e composição semelhantes às da Figura 43 e os autores reportaram a formação de hexafluoroaluminato de sódio ( $Na_3AlF_6$ ), atribuída à adição de

cátions de Na [101]. Embora no presente trabalho não tenham sido utilizados Ti ou NaF, foi utilizado molibdato de sódio, que pode ter atuado como fonte de íons  $\text{Na}^+$  para a formação do composto  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

O ponto 1, localizado em uma região livre de precipitados, foi o que apresentou maior quantidade de Zr na análise a 5 kV, sendo o mais próximo ao valor referência. Esse resultado sugere uma homogeneidade do revestimento e contrasta com resultados encontrados para revestimentos de conversão obtidos diretamente sobre ligas de alumínio [54]. Também no ponto 1, a análise realizada utilizando 10 kV – tensão que alcança uma região mais profunda da superfície que a de 5 kV – revelou a presença de Mo, o que pode ser indicativo de uma maior penetração dos molibdatos na porosidade da camada anódica para reagir com as paredes dos poros em regiões livres de precipitados. Tal hipótese estaria de acordo com a premissa de que há um gradiente de pH crescente no sentido do fundo dos poros da camada anódica [1] e o fato de as soluções de selagem contendo Mo já reportadas na literatura partirem de valores de pH acima de 7, isto é, revestimentos de conversão de Mo necessitam de maiores valores de pH para precipitar [50, 185]. Já no ponto 3, um defeito ao lado de um precipitado esférico, apresentou composição próxima à do ponto 1 analisado sob 10 kV, ou seja, Mo e F foram detectados. Se nessas regiões houve maior ataque pelos ânions F, isso deve ter aumentado o pH local, o que provavelmente induziu à deposição de Mo.

A amostra ZMM-5 apresentou em sua morfologia os mesmos precipitados esféricos que a amostra ZMM-2, porém em maior quantidade e, em algumas regiões, aglomerados. Micrografias em menor magnificação (Figura 44) visam comparar a distribuição dessas esferas nas superfícies das amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10.



**Figura 44** - Micrografias de MEV em menores magnificações da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 2 (a), 5 (b) e 10 min (c).

Uma menor densidade de defeitos ao longo da superfície foi observada em relação à amostra submetida ao menor tempo de imersão. Além disso, nota-se a presença de trincas, não observadas na amostra ZMM-2, embora já observada na amostra sem adição de Mo e Mn para o mesmo tempo de imersão, levando-se a crer que também se trata de um óxido, suscetível à formação de trincas. Yoganandan et al. encontraram uma microestrutura semelhante para o revestimento de conversão de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$ , tanto diretamente sobre a liga AA2024-T3 sem clad (Figura 11) [121], quanto após a selagem de uma camada anodizada (Figura 29) [189] – neste caso, houve a adição de  $\text{LiNO}_3$  à solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  e a semelhança se deu em termos de trincas superficiais, porém sem a microestrutura esférica.

Analogamente ao fenômeno observado para a amostra Z-5, pode-se inferir que quanto maior o tempo de imersão nas soluções de conversão maior é a espessura do filme formado, o que poderá levar a uma maior incidência de trincas, provavelmente provocadas e/ou exacerbadas no momento de secagem. Contudo, conforme os resultados obtidos por Sekularac e Milosev [106] demonstraram, é possível obter um revestimento de conversão de Zr após 10 min de imersão sem que isso implique a presença de trincas, sendo esse fenômeno físico dependente, entre outros fatores, da composição da liga [105, 106]. Além de aumentar a incidência de trincas da ZMM-5 comparando à amostra Z-5, o aumento do tempo de imersão também parece ter sido responsável pelo maior número de precipitados esféricos em relação à Z-2.

A análise de EDS da região da amostra ZMM-5 revelou um aumento de 78% no teor de Zr em relação à amostra Z-5, seguindo a tendência observada para as amostras tratadas durante 2 min de imersão. Por outro lado, o teor de Mo teve uma ligeira queda em relação à amostra ZMM-2 e agora foi verificada a presença de Mn. Contudo, os teores de Zr ficaram superiores aos desses dois elementos: as concentrações percentuais atômicas da região b (Tabela 8) foram de 7,78% de Zr, 1,21% de Mo e 1,26% de Mn.

Todos os pontos analisados apresentaram K e Na, diferente do que havia sido observado para a amostra ZMM-2, em que ambos estavam presentes somente nos precipitados esféricos, o que indica uma precipitação mais homogênea dos compostos contendo tais elementos para a amostra obtida após 5 min de imersão. O ponto 6 (Figura 43), um precipitado esférico, além dos já esperados K, Na e maior quantidade de F em relação aos demais pontos, revelou uma quantidade de Mn inclusive maior que a de Mo. Assim, considerando que na amostra ZMM-2 os pontos sobre os precipitados esféricos

não apresentavam Mn e somente um deles apresentava Mo, pode-se sugerir que ambos oxianions reagiram e precipitaram sobre as esferas após 5 min de imersão. Tal resultado pode ser atribuído a um maior aumento local do pH após mais tempo de contato da amostra com os ânions F da solução.

A zona livre de precipitados da amostra ZMM-5, identificada pelo ponto 7 na Figura 43, exibiu quantidades de todos os elementos muito próximas às de referência (região b), o que contrasta com o observado para a ZMM-2, onde Mo foi encontrado somente na análise realizada a 10 kV em uma região análoga. Esse resultado corrobora com a teoria de que os oxianions de Mo e Mn primeiramente acelerariam a precipitação da camada de conversão de Zr e, após um maior tempo de imersão, ocorreria de fato a precipitação de seus respectivos óxidos. Já o ponto 5 apresentou composição bastante semelhante à do ponto 7 e à de referência, embora com um teor de Mn um pouco maior. Novamente, uma hipótese capaz de explicar esse fenômeno é a de que o óxido de Zr seria formado mais rapidamente, ao passo que o revestimento de Mo e, principalmente, o de Mn, teriam cinéticas de reação mais lentas no pH e demais condições do processo de imersão realizado.

Considerando que Yoganandan et al. [121] encontraram uma morfologia semelhante à observada para a amostra ZMM-5, também após 5 min de imersão em uma solução de conversão à base de Mo e Mn, porém diretamente sobre a liga AA2024-T3, pode-se indicar que o revestimento de conversão se forma sobre a camada porosa de óxido de maneira análoga à qual se forma diretamente sobre a mesma liga. Por análise da região da amostra por EDS, os autores identificaram 5,50% em massa de Mn – que foi o elemento em maior concentração na solução de conversão: 6 g/L, versus 1 g/L de Mo – e verificaram uma deposição uniforme tanto sobre intermetálicos quanto na matriz de alumínio, reportando a presença de diferentes óxidos de Mn, como  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ , além de óxidos de Mo como  $MoO_2$  e  $MoO_3$  e óxidos mistos de Mn, Mo e Al [121].

Finalmente, a amostra ZMM-10 revelou uma morfologia em muito semelhante à da ZMM-5, embora com ainda mais regiões com aglomerados de precipitados esféricos, como é possível observar na Figura 44. As trincas parecem estar presentes em maior densidade e há aparentemente menos defeitos na camada em comparação à amostra ZMM-2 e, principalmente, em relação à Z-10. Contudo, foi escolhida uma região para análises de MEV e EDS com um defeito de maiores dimensões, devido ao interessante fenômeno físico-morfológico observado: um precipitado esférico



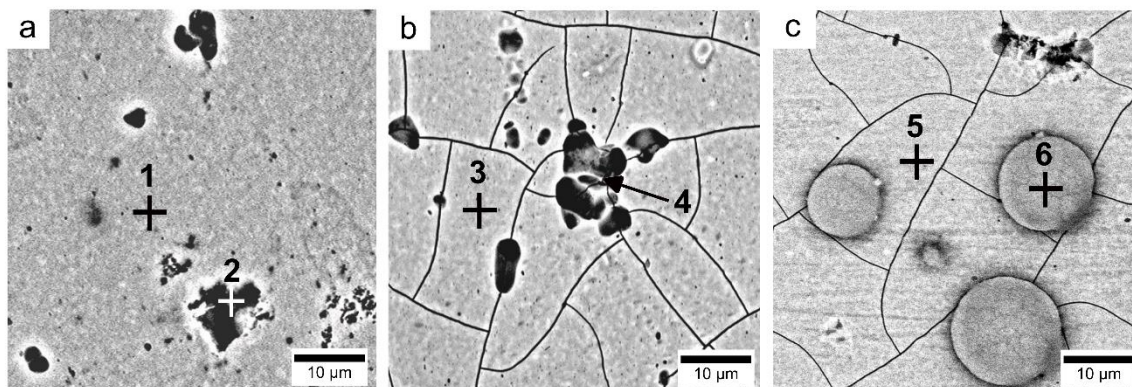
foi capaz de penetrar na cavidade, possivelmente auxiliando no processo de proteção anticorrosão da camada anódica.

Segundo análise de EDS da região da amostra ZMM-10, houve um aumento no teor de Zr de 75% em relação à amostra Z-10 e de 67% em comparação com a amostra ZMM-5, ao passo que os teores de Mo e Mn não foram detectados na análise da região, somente nas análises pontuais. Os pontos 8 e 11 (Figura 43) apresentam composição coerente com o que já havia sido encontrado para os precipitados esféricos; porém, desta vez eles revelaram maiores teores de Mn, corroborando a hipótese de que as reações com os oxiníons de Mn precisam de mais tempo de imersão para ocorrer. Essa proposta está de acordo com o que já foi encontrado acerca desse tipo de precipitado quando da deposição de revestimentos de conversão contendo permanganato [54, 121].

Já na região livre de precipitados (ponto 9 – Figura 43) foi verificada uma quantidade de Zr próxima à de referência, enquanto a de Mo e Mn diminuíram em comparação ao ponto análogo da amostra ZMM-5 (ponto 7), que, além disso, continha alguma quantidade de K e Na. Assim, pode-se considerar que, com o aumento do tempo de imersão, tanto o  $\text{KMnO}_4$  quanto o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  presentes na solução de conversão foram sendo convertidos principalmente em precipitados esféricos ao reagirem entre si e com a camada anodizada, após uma camada mais rica em Zr ter sido formada.

O ponto 10 (Figura 43), localizado na borda de uma cavidade de grandes dimensões – possivelmente agravada por um ataque prolongado por parte dos íons  $\text{F}^-$ , assim como havia ocorrido para a amostra Z-10 – se revelaram pontos de abundante precipitação do revestimento de conversão de Zr, Mo e Mn. Sugere-se, portanto, uma capacidade de cobertura desse revestimento não apenas da camada anodizada (ponto 9), como também de defeitos maiores presentes nessa camada. A partir de tais resultados se pode inferir que o revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn formado após 10 min de imersão é mais denso, devido à maior deposição principalmente de óxidos de Zr, porém com um grau de heterogeneidade maior em relação à amostra submetida à imersão durante 5 min. Apesar disso, parece trazer vantagens em termos de morfologia comparado à amostra Z-10, uma vez que foi capaz de preencher de mais de uma maneira os defeitos inerentes à camada anodizada da liga AA2024-T3, que são por vezes intensificados pelo ataque inicial dos íons fluoreto.

Resultados das análises de MEV de revestimentos de conversão combinando Mn-Mo, Zr-Mo e Zr-Mn, obtidos após 5 min de imersão, são apresentadas na Figura 45. Os teores em massa detectados por EDS em cada ponto indicado constam na Tabela 9.



**Figura 45** - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e pós-tratada com revestimento de conversão MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-5 (c).

**Tabela 9** - Composição química (% em massa) detectada por EDS para a região da micrografia e para cada ponto indicado na Figura 45.

Ponto/região	O	Al	S	Zr	F	Mo	Mn	Cu	K	Na
Região a (MM-5)	49,23	37,45	0,73	-	-	8,96	2,46	1,17	-	-
1	49,64	37,48	0,75	-	-	9,24	2,04	0,84	-	-
2	47,91	42,70	1,95	-	-	4,63	2,01	0,81	-	-
Região b (ZMo-5)	33,53	7,87	-	29,85	1,17	27,59	-	-	-	-
3	29,25	7,54	-	33,40	-	29,81	-	-	-	-
4	34,08	8,29	-	33,51	1,47	22,24	-	-	-	-
Região c (ZMn-5)	31,46	9,13	-	43,81	9,39	-	2,80	-	2,51	0,91
5	27,27	11,11	-	47,91	8,00	-	3,13	-	1,17	1,42
6	9,48	10,75	-	21,84	23,82	-	16,70	-	10,94	6,46

A morfologia da amostra MM-5 ficou praticamente idêntica à da amostra não selada, com defeitos ligeiramente maiores devido a precipitados destacados e sem trincas. A quantidade média de Mo detectada pela análise EDS foi mais de 2 vezes superior à de Mn, considerando suas concentrações atômicas de 2,01% e 0,96% respectivamente, sugerindo um papel predominante do  $\text{KMnO}_4$  como agente oxidante do Mo. Balaraju et al. [194] obtiveram morfologias com trincas ao longo das camadas seladas em soluções

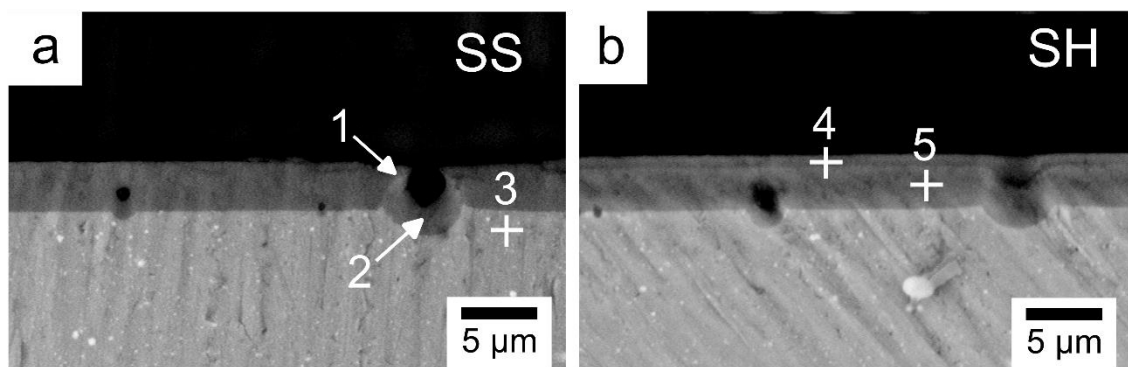
alcalinas contendo oxianions de Mo e Mn, comparáveis ao resultado morfológico da ZMM-5, mas não ao do MM-5, uma vez que o último não mostrou fissuras.

O filme de ZMo-5 revelou uma morfologia com mais fissuras que a das amostras Z-5 e ZMM-5. Além disso, não foram encontradas esferas no ZMo-5, indicando que a sua formação requer a presença de permanganato, ausente nesta formulação. A composição química do ZMo-5 indica um maior ataque por parte dos ânions F, uma vez que a quantidade de Al é a menor em comparação com ZMM-5 e Z-5. O resultado médio de EDS para esse revestimento (região b da Figura 45) indicou praticamente a mesma concentração de Zr que a encontrada em ZMM-5, enquanto a de Mo passou de 4,55% a 27,59%, tornando-se próxima à de Zr. Uma maior razão atômica Mo/Zr – 0,78 – levou à hipótese da formação de um filme híbrido, composto principalmente por óxidos de Zr e Mo que reagiram com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As análises pontuais, realizadas nos pontos 3 e 4, respectivamente na região livre de defeitos e dentro de um defeito, revelaram quantidades equivalentes de Zr. Não obstante, detectou-se na região do defeito uma menor quantidade de Mo e maior de O, além da presença de F, indicando ter sido uma região de maior precipitação de compostos de Zr, provavelmente óxidos.

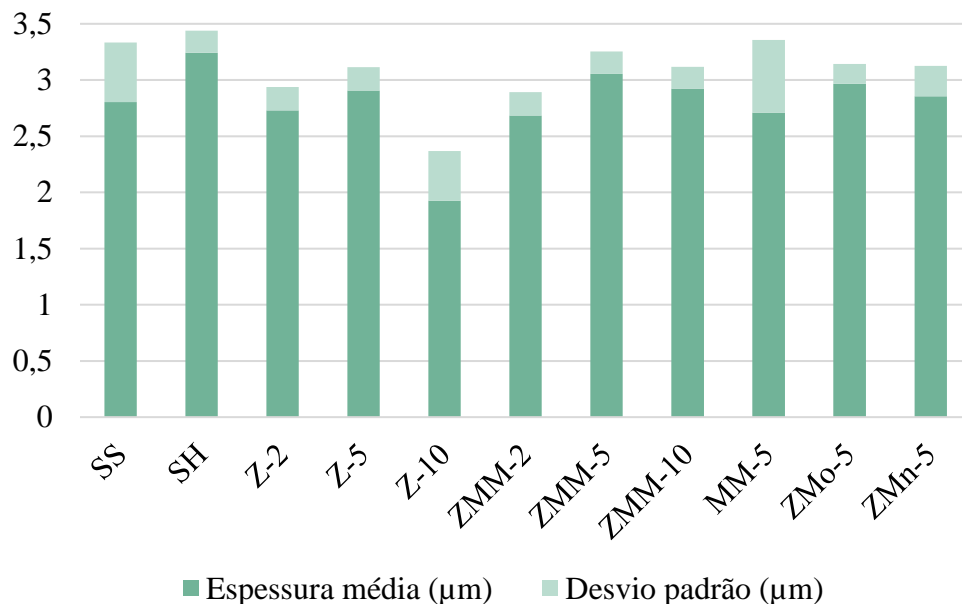
Diferentemente do revestimento de Zr-Mo, a amostra ZMn-5 apresentou uma microestrutura com precipitados esféricos, semelhante ao observado na ZMM-5 e na ZMM-10. A partir desse resultado é possível confirmar que tais depósitos ocorrem somente em presença de KMnO<sub>4</sub>, o que já se podia inferir pela composição desses precipitados, sempre contendo potássio como um dos principais elementos. Provavelmente a presença de Na também seja necessária para essa formação, visto que é outro dos principais elementos que compõem as esferas; neste caso ele estava presente devido ao NaOH utilizado para ajustar o pH da solução. O teor de Zr do ZMn-5 foi o mais elevado dentre os revestimentos obtidos a partir de solução de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, o que sugere que o KMnO<sub>4</sub> adicionado à solução teve um papel primordial de catalisador da deposição da camada de conversão de Zr, conforme esperado para esse agente oxidante.

### 5.1.2. Análises de seção transversal

A Figura 46 mostra micrografias de MEV de seções transversais de amostras da liga AA2024 anodizadas sem selagem e com selagem hidrotérmica, com alguns pontos ao longo das espessuras das diferentes películas que designam os locais onde foram efetuadas análises EDS. A Figura 47 compara as espessuras obtidas utilizando o software ImageJ, cujos resultados médios foram calculados a partir de 15 medidas para cada camada em imagens de MEV com a mesma ampliação. A Tabela 10 apresenta os resultados de EDS para cada ponto indicado na Figura 46. As espessuras constatadas ficaram de acordo com a literatura [45].



**Figura 46** – Micrografias de MEV de seções transversais das amostras sem selagem (a) e com selagem hidrotérmica (b).



**Figura 47** – Gráfico com as espessuras médias e desvios padrão das camadas anodizadas da liga AA2024-T3 com os diferentes pós-tratamentos.

As análises SEM das amostras em seção transversal revelaram que a película de óxido contornou os defeitos durante a anodização, embora tenha crescido menos do que

nas regiões sem defeitos. Uma vez que mesmo essas regiões estavam anodizadas, os citados defeitos visíveis nas micrografias de topo representavam apenas a topografia da superfície, ou seja, as cavidades não eram um caminho direto para o substrato. Já para a amostra hidrotermicamente selada, uma espécie de camada suplementar pode ser observada sobre a camada anodizada, o que estaria de acordo com o que se sabe sobre esse processo, uma vez que ele acaba por promover um aumento de volume da alumina original da anodização.

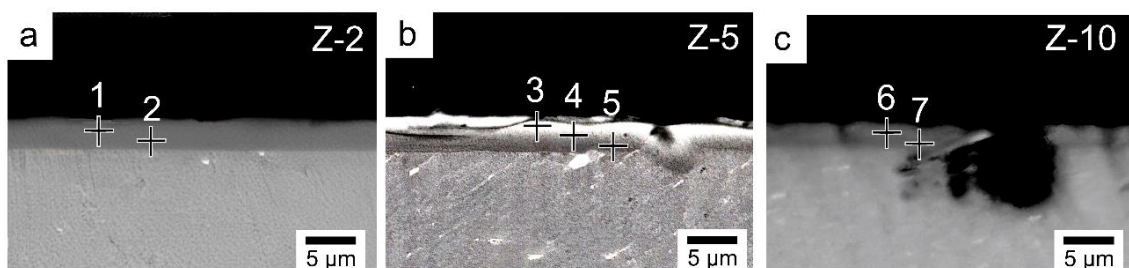
**Tabela 10** – Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras SS e SH (Figura 46).

Ponto	O	Al	S	Cu	Mg	Si
1	51,06	43,43	3,13	1,13	0,39	-
2	47,34	48,31	2,94	-	0,91	0,51
3	8,80	85,80	-	3,48	1,93	-
4	67,93	30,94	1,13	-	-	-
5	62,64	35,74	1,63	-	-	-

Os pontos 1 e 2 servem como comparativos, principalmente quanto à quantidade de S, uma vez que a sua presença se deve ao ácido sulfúrico residual do eletrólito, revelando uma estrutura porosa aberta. As quantidades foram equivalentes às encontradas por EDS de topo. Traços de Cu, Mg e Si, oriundos dos elementos de fase presentes na liga AA2024-T3, foram detectados, embora a morfologia tenha se mostrado diferente da obtida por Chahboun et al. [57] para outra liga da série 2000 anodizada em ácido sulfúrico e selada em solução de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , que mostrou precipitados inteiros remanescentes dentro da espessura do óxido anódico. A análise do ponto 3 foi realizada a fim de confirmar a composição da liga AA2024-T3 e sua posterior comparação à liga com clad. Os pontos 4 e 5 apresentaram maior teor de O (e conseqüentemente menor de Al), o que é condizente com a formação da alumina hidratada que se dá durante a selagem em água fervente. Além disso, um menor teor de S sugere que durante o processo de fechamento parcial dos poros da camada em água fervente parte do S presente em seu interior foi expulso.

Seções transversais das amostras Z-2, Z-5 e Z-10 são apresentadas na Figura 48, ao passo que as das amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10 constam na Figura 49 e a Figura 50 traz as micrografias das amostras MM-5, ZMo-5 e ZMn-5. A amostra Z-2 não

apresentou trincas, corroborando o resultado de MEV de topo. Enquanto isso, a amostra Z-5 apresentou trincas no sentido horizontal da camada, o que significa que não atingiram a liga. A amostra Z-10, por outro lado, apresentou uma camada altamente deteriorada, com crateras de dimensões mais de 3 vezes maiores que as observadas para as demais condições, redução da espessura da camada e trincas verticais atingindo o substrato.



**Figura 48** - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras Z-2 (a), Z-5 (b) e Z-10 (c).

**Tabela 11** - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras Z-2, Z-5 e Z10 (Figura 48).

Ponto	O	Al	S	Zr	F	Cu
1	40,29	47,91	1,76	9,49	0,55	-
2	34,67	59,52	1,14	4,47	0,19	-
3	39,20	35,57	1,59	15,94	2,63	-
4	42,07	40,72	1,16	14,46	0,96	-
5	29,42	64,29	-	5,44	0,85	-
6	21,28	68,82	0,52	6,43	0,77	2,17
7	27,58	64,18	0,70	5,18	0,31	2,04

Segundo os resultados presentes na Tabela 11, os pontos 1 e 2 apresentaram teores de S comparáveis aos da amostra SH, enquanto os valores de O e Al diminuíram pois houve o incremento do Zr, além de uma ínfima quantidade de F. O teor de Zr caiu a menos da metade no ponto 2, mais interno, indicando que o revestimento provavelmente começa a se formar na interface óxido-meio e com o tempo de imersão as reações começam a ocorrer em direção ao fundo dos poros. A presença de Zr na região interior da camada anodizada demonstra a capacidade do revestimento de conversão à base de  $H_2ZrF_6$  de penetrar na matriz de alumina porosa nano estruturada, formando uma camada de composição mais complexa.

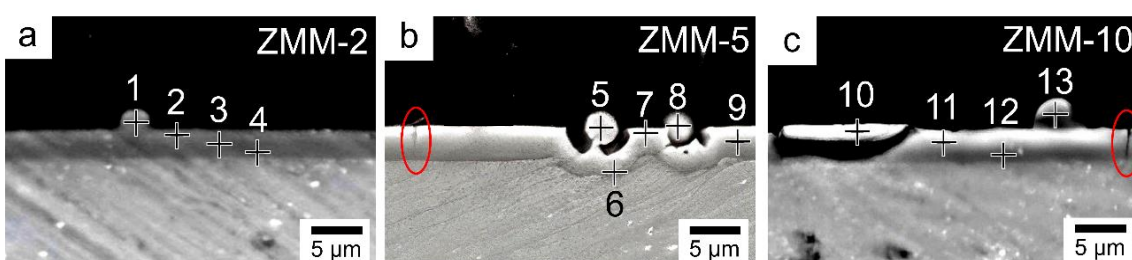
Por terem sido detectados vestígios das espécies do banho de conversão no interior da camada porosa tanto nos pontos mais exteriores quanto nos mais interiores, próximos ao substrato, assumiu-se que houve difusão interna dessas espécies. Assim, a ocorrência de trincas poderia ser mais bem explicada pela densificação do filme de óxido, uma vez que ele praticamente não se alterou em termos de espessura, mas apresentou alterações composicionais significativas. Ou seja, as reações entre as espécies do banho de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e do óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  levaram a uma impregnação da estrutura porosa, tornando-a mais densa e frágil.

Os pontos 3 e 5 indicam que a quantidade de Zr em profundidade do revestimento Z-5 também é mais elevada na porção exterior do filme e diminui em direção à porção inferior. O mesmo ocorre para o revestimento Z-10, embora ele tenha apresentado menores concentrações percentuais de Zr que os demais, além da morfologia mais defeituosa e com espessura inferior, o que se pode atribuir a uma possível deterioração após maior exposição ao meio agressivo da solução de ácido fluorozircônico. Além disso, para os 3 revestimentos, os pontos mais externos apresentaram teores inferiores àqueles observados por análises de MEV de topo. Esse resultado está de acordo com o que foi encontrado por Sekularac et al. [105, 106], isto é, maiores teores de Zr se concentram na camada mais externa do revestimento após imersão em solução de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ . No entanto, o fato de ainda estar presente na região mais próxima à interface óxido-metal implica que ocorreu uma reação ao longo de toda a profundidade dos poros da camada anodizada.

A amostra ZMM-2 apresentou uma camada sem nenhum tipo de trincas e com precipitados esféricos no topo da camada. Menores teores de Zr foram encontrados conforme se aumentou a profundidade da camada, sendo que aquele do ponto 2, mais externo, ficou aquém do que foi verificado em análises de topo para a mesma amostra, conforme o que foi descrito para as amostras Z-2, Z-5 e Z-10. A Figura 49-b mostra a capacidade dos precipitados esféricos entrarem em algumas heterogeneidades do revestimento ZMM-5, assim como se havia observado em micrografia de topo para a amostra ZMM-10. A Tabela 12 traz a composição química verificada em cada ponto da espessura das camadas.

As análises das esferas dos revestimentos ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10 (pontos 1, 5, 8 e 13– Figura 49) revelaram níveis elevados de F, bem como de Al, K, Zr e Na. Esse achado difere dos resultados de EDS de topo, onde traços de Mo e Mn estavam presentes

nos depósitos esféricos. Tal discrepância indica que óxidos de Mo e Mn podem ter ficado adsorvidos nesses depósitos. As análises de topo foram realizadas sob 5 kV, que revela a composição mais superficial do filme, enquanto a análise da seção transversal produz medições em profundidade. Os pontos 7, 9 e 6 representam as partes exterior, média e interior do revestimento, respectivamente. Observou-se a mesma tendência do revestimento Z-5 de redução da quantidade de Zr de acordo com a penetração na interface da liga de óxido. As fissuras no ZMM-5 mostraram estar direcionadas verticalmente para o interior em direção ao substrato, embora sem o atingir, como indicado dentro da elipse vermelha na Figura 49-b.



**Figura 49** - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras ZMM-2 (a), ZMM-5 (b) e ZMM-10 (c).

**Tabela 12** - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10 (Figura 49).

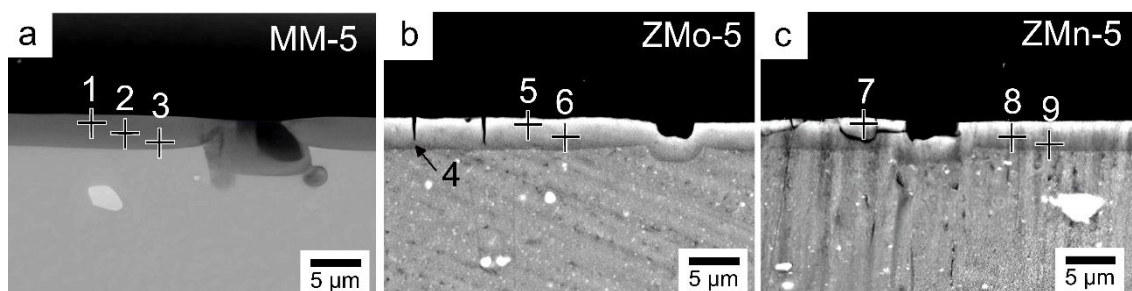
Ponto	O	Al	Zr	F	Mo	Mn	K	Na
1	3,67	37,15	4,34	33,77	0,87	-	13,70	4,84
2	42,89	39,54	11,97	0,62	4,03	0,50	0,14	-
3	42,92	45,81	7,82	-	3,01	0,29	0,10	-
4	22,39	67,89	3,81	0,85	1,72	0,48	-	0,32
5	2,98	39,38	9,12	28,90	0,88	0,16	14,06	4,52
6	39,15	45,64	11,42	0,46	3,02	0,31	-	-
7	38,27	37,76	19,00	0,68	2,78	-	0,36	0,89
8	-	42,51	10,89	26,36	-	-	15,82	4,41
9	40,45	39,02	16,73	0,47	2,76	0,21	0,35	-
10	37,04	35,92	20,06	1,77	3,41	0,21	0,32	-
11	35,44	50,41	8,09	3,31	2,52	-	0,21	-
12	26,49	65,78	4,91	-	2,31	0,34	0,18	-
13	1,91	39,42	5,55	27,47	-	-	20,73	4,91



A seção transversal da amostra ZMM-10 também apresentou trincas verticais; contudo, desta vez elas foram passantes e chegaram até o substrato. Além disso, foi verificada uma total perda de aderência da camada anodizada à liga, resultando no destacamento de parte do filme formado. Essa falha total da aderência pode ter sido intensificada pelo processo de lixamento e polimento das amostras, visto que são utilizados materiais abrasivos durante longos tempos para se chegar a um acabamento espelhado. Contudo, todas as amostras passaram pelo mesmo procedimento, validando a comparação. As concentrações de Zr na camada ZMM-10 variaram mais que a ZMM-5 do ponto mais externo (ponto 10, sobre a porção destacada do filme) em direção à interface óxido-substrato (ponto 12).

Observou-se para a ZMM-10 a mesma tendência descrita para o revestimento Z-10, isto é, menores concentrações percentuais de Zr nas análises de EDS de seção transversal que nas de topo – sendo essa diferença mais expressiva que as observadas para os demais revestimentos. Esse fenômeno também pode ser atribuído ao maior tempo que essa amostra teve em contato com a solução de conversão de Zr-Mo-Mn, o que possivelmente levou a um certo grau de deterioração da camada durante a deposição.

As micrografias de seção transversal das amostras MM-5, ZMo-5 e ZMn-5 são apresentadas na Figura 50. Não foram verificadas fissuras na seção transversal SEM da amostra MM-5. Em contraste com o que foi encontrado nas análises EDS de topo, não foi detectado Mn na investigação da seção transversal. Este fato corrobora a hipótese de uma deposição mais superficial de Mn durante este pós-tratamento na AA2024 anodizada, enquanto, em profundidade, o cenário mais provável é que o  $\text{KMnO}_4$  tenha sido o principal responsável por auxiliar na oxidação do Mo dentro da nanoestrutura porosa da alumina. Além disso, foi observada uma tendência diferente para as concentrações de Mo em comparação com o que ocorreu para o Zr na condição Z-5, ou seja, não foi notado um gradiente no sentido de fora para dentro do filme em termos de quantidade de Mo. Os pontos 1, 2 e 3 (Tabela 13) apresentaram quantidades semelhantes de Mo, sendo que teores ligeiramente maiores deste elemento foram detectados na porção interna do filme comparada à externa.



**Figura 50** - Micrografias de MEV de seções transversais das amostras MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-10 (c).

**Tabela 13** - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras MM-5, ZMo-5 e ZMn-5 (Figura 50).

Ponto	O	Al	S	Zr	F	Mo	Mn	K	Na
1	38,65	50,70	1,11	-	-	6,62	0,34	-	-
2	35,65	55,45	0,18	-	-	7,11	-	-	-
3	36,84	55,09	-	-	-	7,13	-	-	-
4	50,56	35,20	-	7,01	-	7,24	-	-	-
5	34,49	25,63	-	21,70	-	17,04	-	-	1,15
6	48,61	28,57	-	11,25	2,09	8,28	-	-	0,59
7	22,30	47,14	1,47	27,43	-	-	-	-	1,66
8	38,38	39,88	0,86	13,98	5,77	-	-	-	1,14
9	39,71	45,13	0,94	9,21	5,01	-	-	-	-

Os revestimentos contendo Zr apresentaram trincas, sendo que as do ZMo-5 se mostraram verticais e praticamente atingindo o substrato, enquanto as do ZMn-5 foram horizontais, semelhantes às observadas na camada Z-5. No ponto 4, abaixo de uma trinca em uma região próxima à interface da camada anodizada com o substrato, os teores de Zr e Mo detectados foram equivalentes entre si e em relação às quantidades de Mo encontradas na camada MM-5. O ponto 5, na porção mais externa da camada ZMo-5, apresentou um teor de Zr superior ao do ponto 10 (Tabela 12) na ZMM-10 e ao do ponto 7 (Tabela 12) na ZMM-5 – pontos em regiões análogas do filme. Um gradiente decrescente dos níveis de Zr em direção ao limite óxido-substrato foi mais evidente, isto é, seus produtos de conversão parecem ter se concentrado mais superficialmente e penetrado menos em profundidade que aqueles dos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10.

Enquanto num ponto mais interno da ZMM-5 (Tabela 12 – ponto 6) detectou-se 11,42% de Zr, no ponto equivalente da ZMo-5, 7,01% foi encontrado. Além disso, a presença de mais de 5 vezes a quantidade de Mo detectada nessas amostras indica que a camada com revestimento de Zr-Mo passou por um processo de preenchimento dos poros e densificação mais intenso – sobretudo da porção mais externa do filme. Ainda que também apresentasse um gradiente de concentração decrescente, os níveis de Mo nas diferentes profundidades do filme superaram aqueles verificados no ZMM-5 e no ZMM-10 em mais de 2 vezes.

Não foi possível observar pela análise da seção transversal as esferas visíveis na morfologia de topo da amostra ZMn-5. Possivelmente essas esferas foram completamente oxidadas ou deterioradas durante o processo de embutimento a frio e polimento das amostras. A presença de Mn não foi detectada no interior da camada e nem mesmo na porção mais superficial, provavelmente pela mesma razão descrita para o revestimento MM-5. O ponto 7 representa uma porção mais externa do filme ZMn-5, onde houve perda de aderência devido às trincas horizontalmente direcionadas. Nesse ponto o teor de Zr foi o mais elevado de todos os revestimentos contendo  $H_2ZrF_6$ . Porém, seguindo a mesma tendência observada para a seção transversal da amostra ZMo-5, essa concentração de Zr caiu aproximadamente à metade na região intermediária do filme, e a um terço na mais interna. Maiores concentrações de F foram detectadas no interior da camada do revestimento de Zr-Mn em comparação às demais obtidas a partir de  $H_2ZrF_6$ . Devido à ausência de precipitados de Mo e Mn neste revestimento, considera-se que ele não apresentou um preenchimento dos poros equivalente ao promovido por ZMo-5, ZMM-5 e ZMM-10, apesar dos teores de Zr terem sido comparáveis.

Sekularac e Milosev [106] chegaram a atribuir efeito de autorreparação ou autosselagem não somente ao Zr do revestimento de conversão, como também à presença de Mn na liga estudada, pela sua incorporação na região inferior do revestimento; a partir desse resultado foi recomendada a adição de Mn a formulações de banho contendo fluorozirconatos. Não obstante, como não se verificou incorporação de Mn pelas análises de EDS de seção transversal da amostra ZMn-5, considera-se que o comportamento descrito pelos autores para quando o Mn está presente na composição da liga de Al não pode ser atribuído aos seu íons presentes na formulação da solução de conversão de Zr.

Em resumo, os resultados de MEV e EDS demonstraram que a precipitação de compostos contendo Zr foi intensificada em presença de  $Na_2MoO_4$  e  $KMnO_4$ , tanto

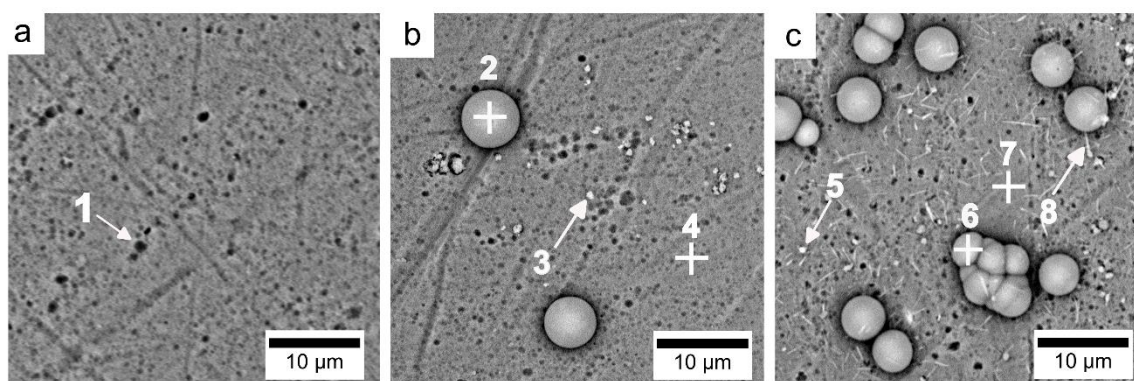
simultânea quanto separadamente. Esse fenômeno pode ser atribuído ao alto potencial oxidante desses reagentes. Enquanto o molibdato junto ao ácido hexafluorozircônico foi capaz de formar óxido de Mo dentro da camada anodizada porosa, o permanganato atuou primordialmente como agente oxidante de Zr e Mo, sendo minimamente incorporado nas camadas ZMM-5 e ZMM-10 e, possivelmente, adsorvido em suas superfícies, bem como nas dos revestimentos MM-5, ZMo-5 e ZMn-5. Ademais, detectou-se Mn na microestrutura esférica que se formou nos revestimentos de Zr-Mo-Mn e no de Zr-Mn, embora nesse último ela tenha provavelmente ficado apenas adsorvida na superfície da camada, pois não foi possível observá-la na análise de seção transversal. As trincas foram observadas somente nos revestimentos que apresentaram Zr em teores mais elevados, o que se obteve a partir de 5 min de imersão, em presença ou ausência de Mo e/ou Mn. Esse resultado se atribuiu, em parte, à maior densificação da camada porosa após sua impregnação pelos revestimentos de conversão de Zr.

### **5.1.3. Liga Clad-AA2024-T3: análises de topo**

Os resultados de MEV obtidos para as amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 são apresentados na Figura 51 com alguns pontos que apontam onde as análises de EDS foram realizadas. É visível que a morfologia das 3 superfícies se assemelha em termos dos microdefeitos da camada anodizada, menores que os observados nas amostras anodizadas da liga AA2024-T3. Esse resultado é coerente em razão da composição do substrato, que permite uma anodização mais homogênea por não conter elementos formadores de precipitados, responsáveis por prejudicar a qualidade da camada anodizada. Além disso, não se observaram trincas em nenhuma das superfícies, o que indica uma menor densificação dos filmes ou que menos tensões epitaxiais foram causadas devido à camada anodizada menos defeituosa formada sobre a liga com clad. A ausência de trincas em revestimentos de conversão de Mn-Mo-Li formados sobre a liga Clad-AA2024-T3 não anodizada, em oposição aos óxidos com trincas formados sobre a liga sem clad, já foi reportada por Yoganandan et al. [121].

As amostras que foram pós-tratadas com o revestimento de Zr-Mo-Mn apresentaram microestruturas adicionais em comparação à sem selagem. Uma dessas microestruturas foi aparentemente a mesma encontrada nas amostras ZMM-2, ZMM-5 e ZMM-10, no formato de precipitados esféricos. Contudo, a distribuição dessas esferas

pela superfície da amostra C-ZMM5 se aproximou daquela observada para a ZMM-2, enquanto a da C-ZMM10 ficou semelhante àquela verificada na ZMM-5, apresentando aglomerados e maiores variações nas dimensões das esferas. Além dessa, outra microestrutura encontrada foi em forma de pequenos precipitados claros, distribuídos mais homogeneamente na C-ZMM10 que na C-ZMM5. Finalmente, a C-ZMM10 apresentou precipitados alongados, como pequenas agulhas, distribuídos por toda a superfície de forma homogênea. Esses precipitados se mostraram mais ricos em Zr que as regiões livres de precipitados, conforme mostram os resultados de EDS da Tabela 14.



**Figura 51** - Micrografias de MEV da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b) e 10 min (c).

**Tabela 14** - Composição química percentual em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo das amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 (Figura 51).

Ponto/Região	O	Al	S	Zr	F	Mo	Mn	K	Na
Região a (C-SS)	56,59	42,15	1,26	-	-	-	-	-	-
1	54,99	43,94	1,07						
Região b (C-ZMM5)	44,73	31,92	-	11,52	3,99	5,98	-	1,86	-
2	30,86	22,50	-	11,69	18,09	6,45	-	7,11	3,31
3	40,58	26,48	-	18,12	4,38	7,76	-	-	0,49
4	49,48	34,47	-	10,14	4,03	2,89	-	-	-
Região c (C-ZMM10)	34,66	23,36	-	24,92	6,66	5,23	-	4,30	0,87
5	40,29	25,62	-	21,56	4,86	7,25	-	-	0,42
6	22,58	18,30	-	19,89	12,59	5,55	9,51	9,30	2,29
7	40,29	25,62	-	21,56	4,86	7,25	-	-	0,42
8	24,32	13,46	-	30,73	12,04	5,15	7,37	5,17	1,78

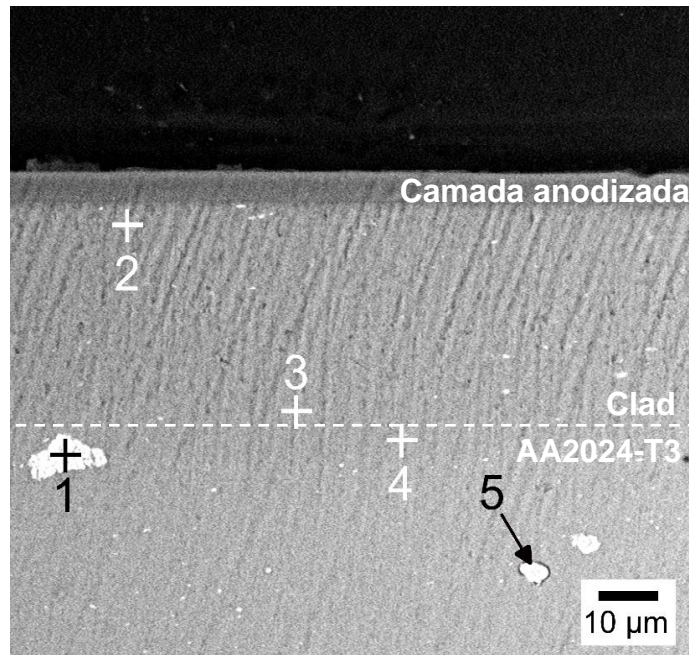
O maior tempo de deposição de 5 para 10 min do revestimento fez com que o teor de Zr aumentasse 116%. Ou seja, o tempo de imersão no banho de conversão influenciou mais significativamente a deposição do revestimento sobre as amostras anodizadas com clad que aquelas da liga sem clad. Contudo, detectou-se teores de Zr inferiores aos verificados por EDS nas amostras de topo dos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10. Especificamente 142% menor em média (região) para o C-ZMM5 em relação ao ZMM-5 e 87% menor para o C-ZMM10 comparado ao ZMM-10. Já para as quantidades de Mo, os valores detectados foram próximos para ambos os revestimentos sobre o clad anodizado, ligeiramente superiores aos encontrados no ZMM-10.

Os pontos 2 e 6, ambos precipitados esféricos, apresentaram composições semelhantes entre si e muito próximas às encontradas para as esferas dos revestimentos de Zr-Mo-Mn sobre a liga sem clad anodizada. Mais precisamente, nas esferas do revestimento C-ZMM5 foi verificada uma composição equivalente à do ZMM-2, contendo principalmente Zr, F, Mo, K, Na, Al e O. Enquanto isso, para as esferas da camada C-ZMM10, a composição ficou similar à dos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10, isto é, com o incremento de Mn, detectado em quantidade mais significativa que a de Mo. Os precipitados menores e claros são provavelmente acúmulos dos produtos das reações entre as paredes dos poros, de  $Al_2O_3$ , com as espécies do banho de conversão. O mais arredondado se mostrou mais rico em O, Al, Zr e Mo, enquanto aquele em formato acicular apresentou mais alto teor de Zr e menor de O e Al, além do acréscimo de Mn e K, podendo ser atribuído ao próprio sal de permanganato remanescente. Portanto, somente nos precipitados esféricos e aciculares da C-ZMM10 foi verificada a presença de Mn, diferentemente do que se detectou nos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10, onde esse elemento foi encontrado também em outras regiões nas análises de topo. Tais diferenças demonstram que a impregnação-deposição do revestimento de Zr-Mo-Mn se deu de maneira diversa sobre o clad anodizado, o que era esperado, visto que ele apresenta uma porosidade mais homogênea e menos defeitos microestruturais que possam servir como sítios de ancoragem.

#### **5.1.4. Liga Clad-AA2024-T3: análises de seção transversal**

A Figura 52 apresenta a micrografia da seção transversal do óxido anodizado da camada de clad sobre a liga AA2024-T3, enquanto na Tabela 15 constam os resultados

de EDS dos pontos indicados. Os pontos 2 e 3 apresentam composição somente de Al com traços de O (já esperado considerando que uma camada de óxido é naturalmente formada ao ar), o que é compatível com a camada de clad. Segundo as análises pontuais de EDS, essa camada possuía aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de espessura, menor que a usual para chapas cladizadas destinadas a uso aeronáutico, ao redor de 150  $\mu\text{m}$  [17, 177]. O ponto 4 já apresenta uma composição mais próxima daquela esperada para a AA2024-T3 [177], enquanto os pontos 1 e 5 designam precipitados característicos dessa liga.



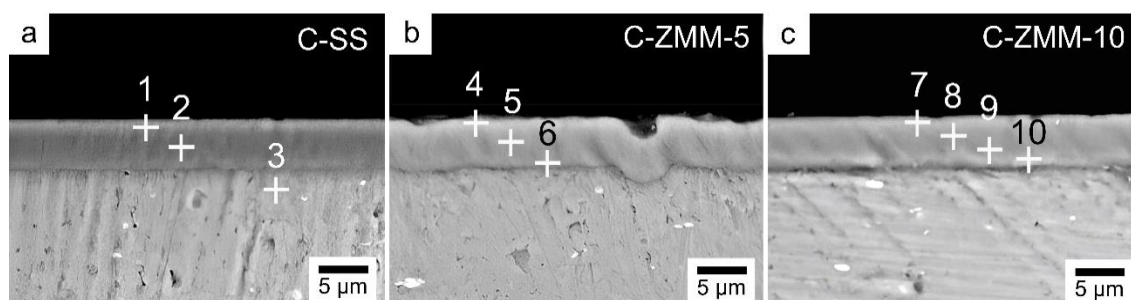
**Figura 52** – Micrografia de MEV da liga Clad-AA2024-T3 anodizada sem selagem, evidenciando a camada de clad e a liga AA2024-T3 abaixo.

**Tabela 15** - Composição química (% em massa) dos pontos indicados na micrografia de MEV de seção transversal da liga Clad-AA2024-T3 (Figura 52).

Ponto	Al	O	Cu	Mg	Fe
1	63,89	7,35	21,14	1,59	6,03
2	93,49	6,51	-	-	-
3	95,57	4,43	-	-	-
4	90,53	4,36	3,43	1,69	-
5	58,99	9,01	30,20	1,81	-

As micrografias das seções transversais das amostras da liga com clad são apresentadas na Figura 53. Nota-se que as espessuras atingidas com a anodização foram superiores às da liga AA2024-T3, conforme traz o gráfico da Figura 54. Esse resultado

difere do já reportado por Capelossi et al. [17] e O. M. Prada Ramirez et al. [46], cuja espessura encontrada ficou ao redor de 3,9  $\mu\text{m}$ . Essa diferença pode ser atribuída ao menor potencial utilizado pelos autores na anodização em TSA, de 14 V, ao passo que 16 V foram empregados no presente trabalho. Enquanto o revestimento C-ZMM5 apresentou espessura equivalente à da camada sem selagem, o C-ZMM10 apresentou uma diferença para além do desvio padrão. Possivelmente a menor incidência de defeitos na camada anodizada, bem como sua maior homogeneidade [13], podem ter limitado a impregnação do revestimento de conversão. Logo, a permeabilidade da camada pode ter sido menor durante os 5 minutos a mais de imersão, levando a um aumento da espessura total da camada de óxido. Confirmou-se a ausência de trincas em ambas as camadas pós-tratadas com o revestimento de Zr-Mo-Mn. Na Tabela 16 constam os resultados de EDS para cada ponto indicado na Figura 53.

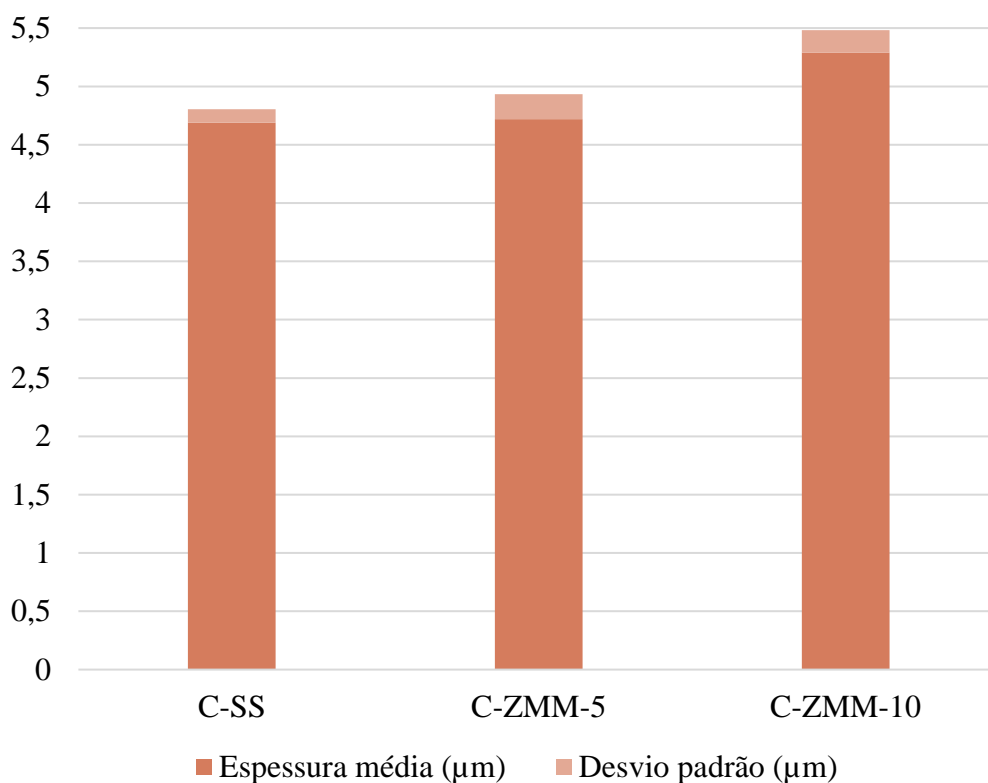


**Figura 53** – Micrografias de MEV de seções transversais da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b) e 10 min (c).

**Tabela 16** - Composição química (% massa) dos pontos indicados nas micrografias de MEV de seção transversal das amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 (Figura 53).

Ponto	O	Al	S	Zr	F	Mo
1	55,61	42,87	1,52	-	-	-
2	48,45	49,89	1,67	-	-	-
3	15,11	84,89	-	-	-	-
4	61,09	29,04	-	3,05	-	6,82
5	50,75	37,69	-	3,23	1,15	7,18
6	45,69	42,86	-	2,89	0,86	7,70
7	51,89	37,47	-	3,49	-	7,15
8	46,92	43,79	-	2,67	-	6,62
9	44,46	49,06	-	1,32	-	5,15
10	42,34	53,00	-	-	-	4,66





**Figura 54** – Gráfico com as espessuras médias e desvios padrão da camada anodizada da liga Clad-AA2024-T3 com e sem pós-tratamentos.

A composição química dos pontos 1 e 2 (Tabela 16), sobre a camada anodizada sem selagem (C-SS), indicam a presença de apenas O, Al e S. O teor de O presente no ponto mais superficial foi superior, porém próximo ao encontrado no ponto equivalente da amostra SS. A composição do ponto 3 confirma a ausência de elementos de liga, apresentando somente O além de Al, o que é esperado pelo processo de passivação natural de uma amostra de Al exposta ao ar.

No ponto 4, o mais superficial – dentro das limitações da técnica – do revestimento C-ZMM5, verificou-se um teor de Mo superior ao de Zr (considerando concentrações atômicas de 1,42% de Mo e 0,67% de Zr). Esse resultado diverge do que foi detectado nas análises de topo dessa amostra, onde Zr estava presente em maiores concentrações que Mo, o que indica que os precipitados mais ricos em Zr não foram capazes de penetrar tão bem a camada porosa quanto os de Mo. Ao contrário, ficaram majoritariamente depositados a uma profundidade inferior à atingida pelas análises pontuais da seção transversal, sendo essa maior quantidade detectável somente pelas análises de topo à baixa tensão (5 kV). Nos demais pontos, adentrando em profundidade a camada anodizada, pode-se considerar que houve um preenchimento pelo revestimento de Zr-

Mo-Mn. Esse preenchimento se deu principalmente por produtos de Mo e, em menor grau, de Zr, desde a região mais externa da camada até a mais próxima do substrato, em quantidades praticamente invariáveis.

No revestimento C-ZMM10, de maneira análoga ao ponto 4 (C-ZMM5), a quantidade de Mo no ponto 7 superou em quase 2 vezes aquela de Zr – com base nas concentrações atômicas de 1,57% de Mo e 0,81% de Zr. Um sutil gradiente decrescente de concentrações de Mo e Zr da superfície à interface com o substrato foi detectado, análogo ao encontrado para os revestimentos de Zr-Mo-Mn sobre as camadas anodizadas da liga AA2024-T3, porém as concentrações mais altas foram de Mo e não de Zr. Além disso, esse resultado pode corroborar o que foi anteriormente sugerido avaliando a alteração de espessura dessa camada, isto é, parece ter havido uma limitação da permeabilidade da camada anodizada de clad entre 5 e 10 min de imersão no banho de conversão. Conseqüentemente, houve um crescimento acima da interface da abertura dos poros após sua impregnação pelos precipitados de Mo e principalmente de Zr para o revestimento C-ZMM10.

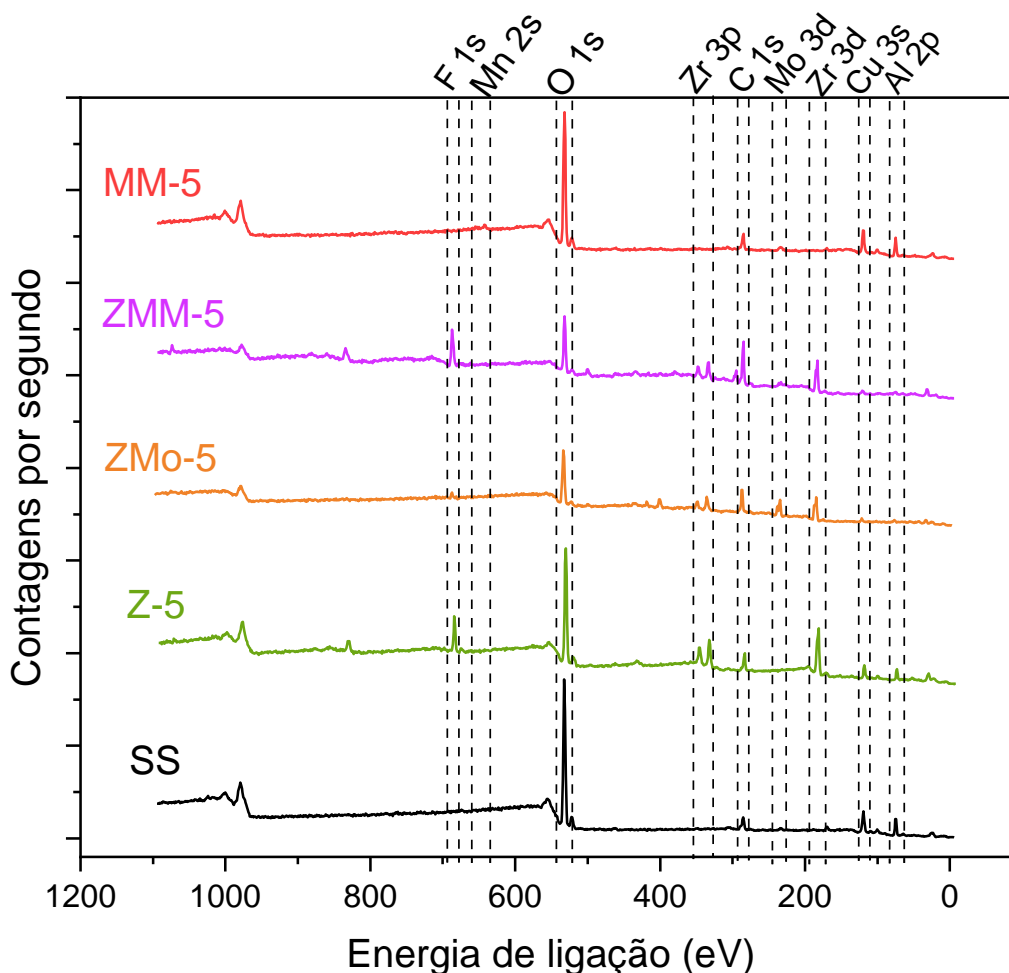
A maior diferença entre as composições em profundidade da camada ZMM-10 e da C-ZMM10 foi a diminuição dos teores de Zr: de 20,06% a 2,67% em massa no ponto mais externo. Na mesma região de cada filme, a concentração em massa de Mo aumentou de 3,41% a 6,62%. A menor concentração de Zr dentro dos poros de ambas as camadas de clad anodizado com revestimento de Zr-Mo-Mn indica que elas foram consideravelmente menos permeáveis aos produtos de conversão de Zr em comparação às camadas formadas diretamente sobre a liga AA2024-T3.

Para ambos os revestimentos obtidos sobre o clad, ao passo que Mo e Zr foram detectados, o teor de O aumentou ou praticamente não se alterou e o de Al diminuiu. Logo, pode-se inferir que os produtos de Mo e Zr se constituíram principalmente de óxidos. A esta altura é possível constatar que os óxidos de Zr são os principais responsáveis pela densificação e, conseqüentemente, pela presença de trincas na camada anodizada. Isso porque as camadas com maiores teores de Zr apresentaram trincas (Z-5, Z-10, ZMM-5, ZMM-10, ZMo-5 e ZMn-5), enquanto aquela sem Zr (MM-5) e aquelas com menores quantidades desse elemento (C-ZMM5 e C-ZMM10) apresentaram superfícies livres de trincas.

Ainda, a maior espessura da camada e a menor incidência de defeitos – advindos da complexa composição superficial da liga AA2024-T3, prejudicial à anodização – podem ser apontadas como razões para a ausência de trincas nos revestimentos obtidos sobre o clad durante 5 e 10 min. Característica, essa, antes observada somente em revestimentos obtidos em menor tempo de imersão (2 min) ou na ausência de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ .

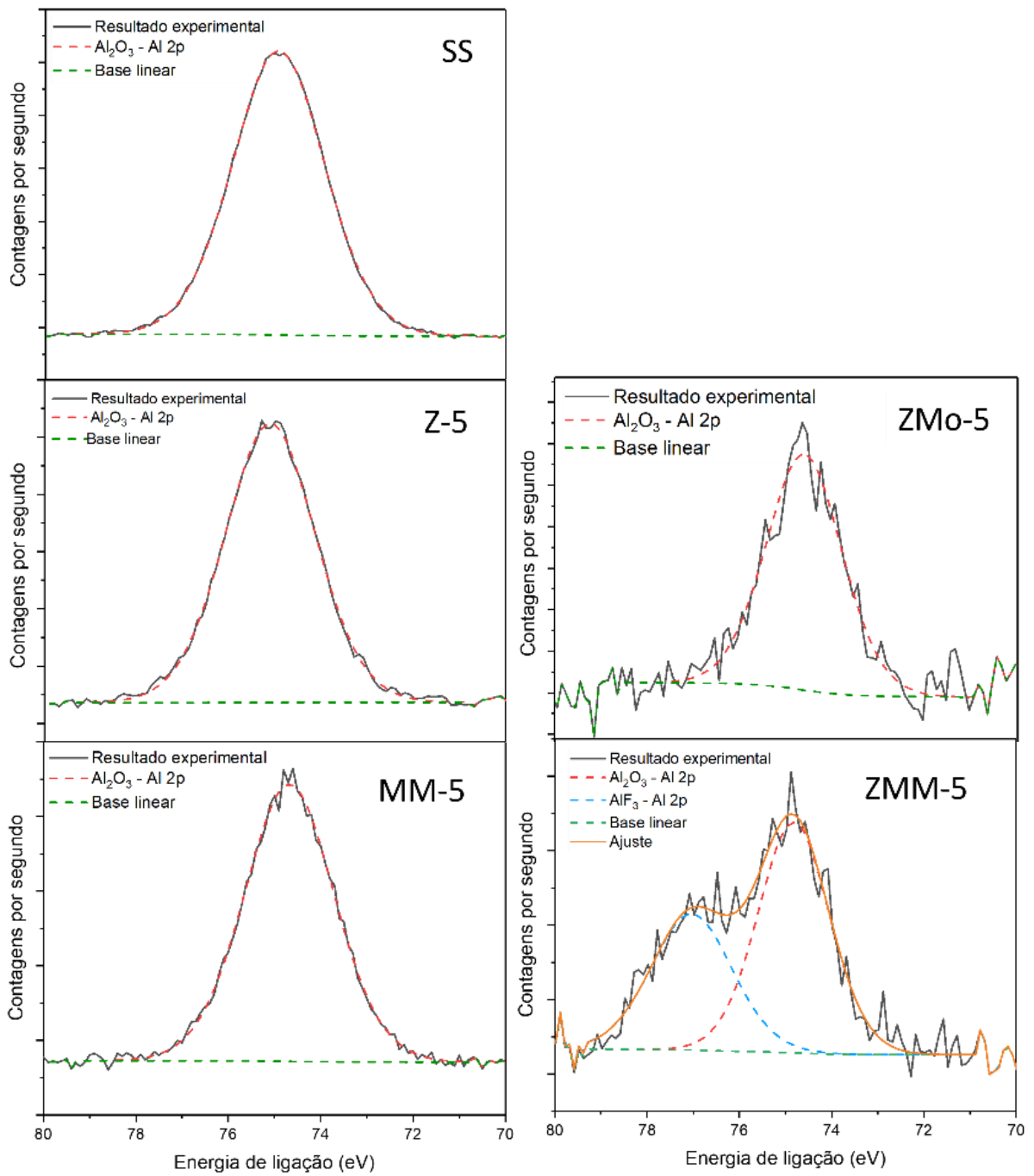
## 5.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

Os espectros XPS de amostras anodizadas da AA2024-T3 com os principais tratamentos superficiais são mostrados na Figura 55. O espectro da amostra não selada também é mostrado para comparação. Os espectros de XPS em alta resolução das regiões Al 2p, Zr 3d e Mo 3d são mostrados respectivamente na Figura 56, Figura 57 e Figura 58.

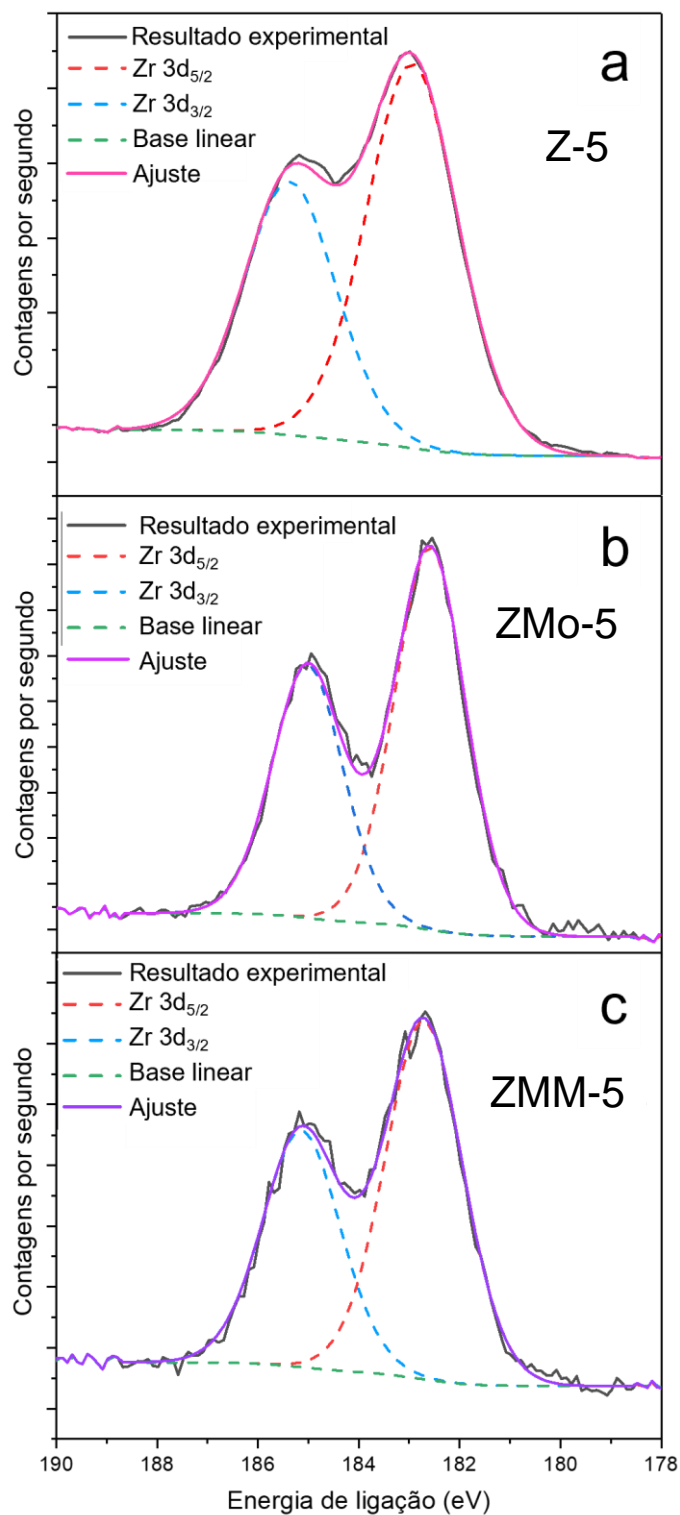


**Figura 55** – Espectros de XPS dos principais revestimentos de conversão sobre a camada anodizada da AA2024-T3 e da camada sem selagem para comparação.

As regiões Al 2p apresentaram um componente correspondente ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em 74,22 eV para a amostra SS, 75 eV para a MM-5, 74,89 eV para a Z-5, 74,82 eV para a ZMM-5 e 74,65 eV para a ZM-5. Além disso, A amostra ZMM-5 apresentou um componente de energia de ligação mais elevado (~77,04 eV) correspondente ao AlF<sub>3</sub> [112], o que corroborou os resultados de EDS, onde a concentração de F foi maior que aquela presente na Z-5.



**Figura 56** – Região Al 2p dos espectros de XPS para SS, Z-5, ZMo-5, MM-5 e ZMM-5.



**Figura 57** – Região Zr 3d dos espectros de XPS para os revestimentos Z-5, ZMo-5 e ZMM-5.

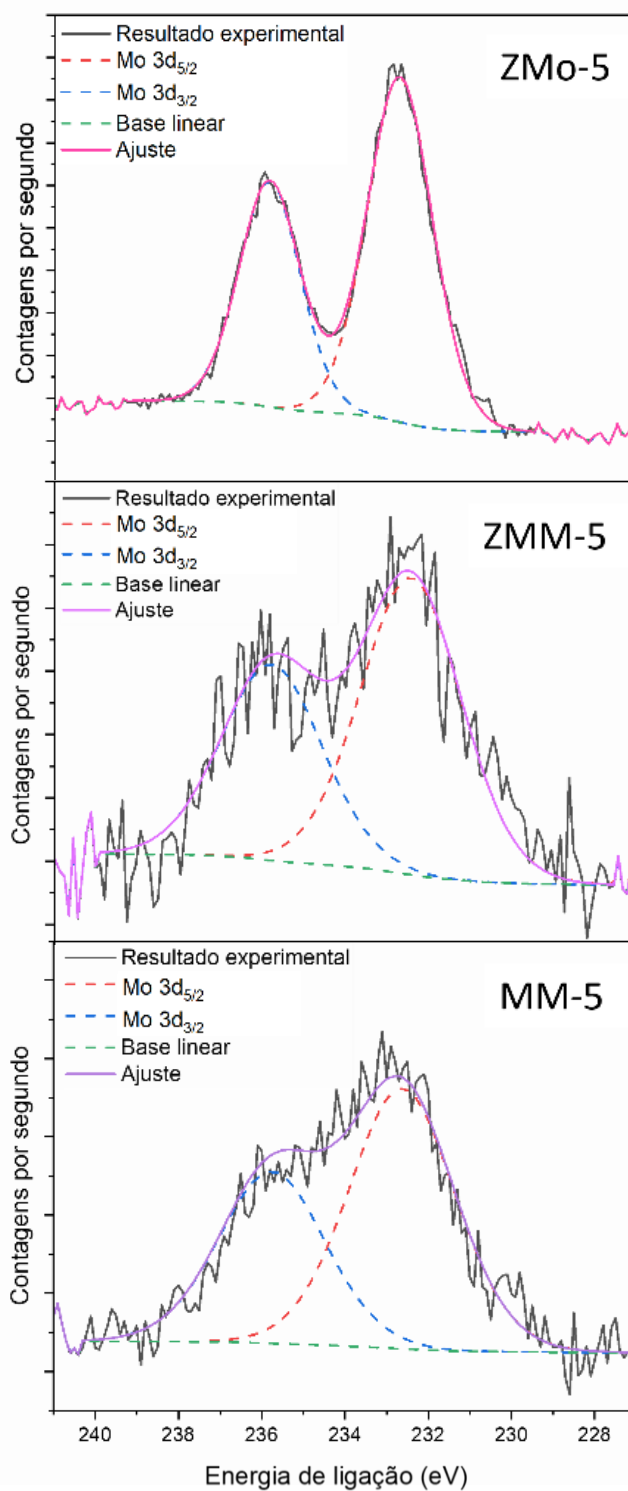
Os dois picos deconvoluídos para o zircônio foram atribuídos a Zr 3d<sub>5/2</sub> e Zr 3d<sub>3/2</sub>, para todas as condições cujo banho continha H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, ou seja, Z-5, ZMo-5 e ZMM-5. As

energias de ligação Zr 3d<sub>5/2</sub> podem ser associadas às de ZrO<sub>2</sub> [57, 112, 155, 195], com um ligeiro desvio associado a um componente mais eletronegativo, ou seja, F. A presença de F já havia sido evidenciada por EDS e foi confirmada por XPS, podendo-se sugerir, portanto, a formação de compostos contendo Zr, O e F. Esses compostos podem ser atribuídos a uma energia de ligação na região de Zr 3d<sub>5/2</sub> de 183 eV, já reportados em uma superfície de alumínio tratada com solução contendo H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> [57]. Yi et al. [196] reportaram um pico nessa mesma região que abarcava dois picos característicos, com energias de ligação de 182,3 eV e 183,1 eV, associados respectivamente a ZrO<sub>2</sub> e a um complexo de Zr. Já Zhu et al. [108] atribuíram um pico em 182,8 eV a ZrO<sub>2</sub> e outro em 185 eV a ZrF<sub>4</sub>. Para Hammer et al. [197], um pico do espectro deconvoluído em Zr 3d<sub>3/2</sub> detectado a 185 eV também foi associado a espécies de fluoreto de Zr.

Moreira et al. [112] propuseram que, para uma energia de ligação Zr 3d<sub>5/2</sub> de 182,5 eV e a composição principal do filme obtido a partir de soluções de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> em ligas de alumínio era ZrO<sub>2</sub>, com complexos de F provavelmente presentes apenas em quantidades residuais. Como as energias de ligação na região Zr 3d<sub>5/2</sub> para os revestimentos Z-5 e ZMM-5 foram respectivamente 182,94 eV e 182,71 eV e a presença de F foi detectada por EDS e por XPS, é provável que óxidos-fluoretos de Zr, ou seja, ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, tenham sido formados. Já para o revestimento ZMo-5, cuja energia de ligação para a região Zr 3d<sub>5/2</sub> foi de 182,59 eV, é possível admitir a presença de ZrO<sub>2</sub> com F residual, dada a ausência do pico característico de F no espectro de XPS e considerando a menor concentração de F verificada por EDS, tanto nas análises de topo quanto nas de seção transversal.

Quanto à presença de Mo, o estado de oxidação verificado foi correlacionado principalmente com MoO<sub>3</sub>, além de MoO<sub>x</sub> (um óxido não estequiométrico) [189, 198]. Todos os espectros deconvoluídos mostraram picos duplos, correspondentes a Mo 3d<sub>5/2</sub> e Mo 3d<sub>3/2</sub>. As amostras ZMo-5 e MM-5 apresentaram Mo 3d<sub>5/2</sub> posicionados respectivamente a 232,63 e 262,69 eV, indicando a presença de MoO<sub>x</sub> [189], minimamente deslocado em relação ao que já foi reportado para o estado de oxidação Mo<sup>+5</sup> [122]. Para o revestimento ZMM-5, a região Mo 3d<sub>5/2</sub> apresentou uma energia de ligação de 232,01 eV, podendo-se interpretar a presença provável de MoO<sub>3</sub> [189]. A partir da deconvolução da região do espectro Mn 2p no revestimento MM-5, pôde-se verificar picos posicionados em 642,35 eV, 647,23 eV e 653,55 eV, que podem ser atribuídos a diferentes óxidos de Mn, provavelmente MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, esse último sendo relativo ao

permanganato residual que não reagiu para formar camada [189]. A ocorrência de componentes de Mn foi desprezível para ZMM-5 e para a ZMo-5, corroborando os resultados de EDS, em que esse elemento havia sido detectado em quantidades residuais.



**Figura 58** – Região Mo 3d do espectro de XPS para os revestimentos ZMo-5, ZMM-5 e MM-5.



### 5.3. Ensaio eletroquímicos

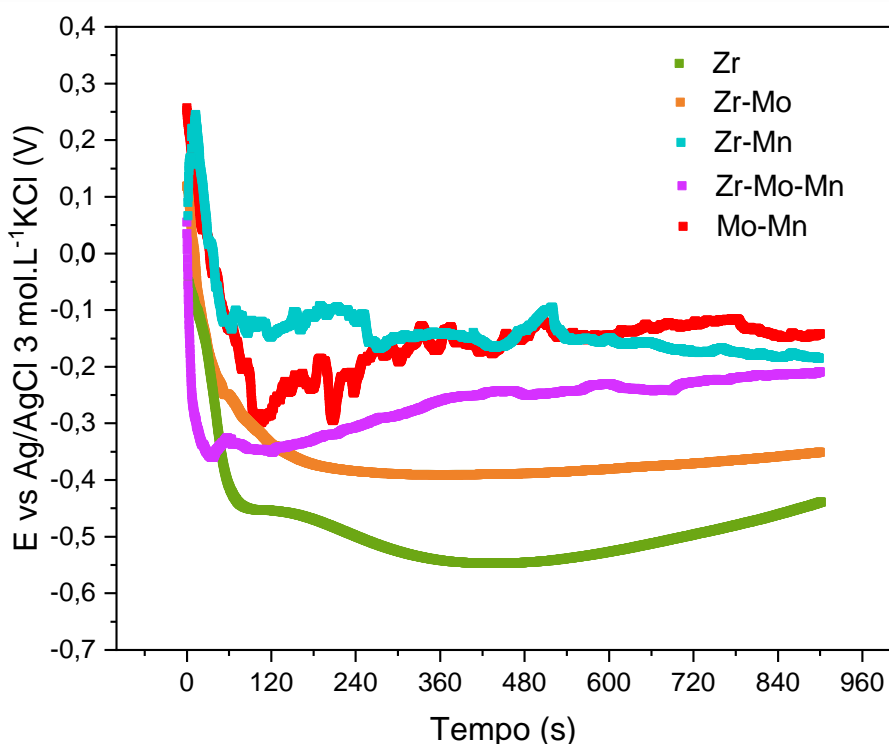
#### 5.3.1. OCP durante deposição das camadas de conversão

As medidas de OCP (Figura 59) foram realizadas durante a formação dos revestimentos de conversão até 15 min de imersão. É possível observar que a formação do revestimento passa por um fenômeno esperado para camadas de conversão [77], [82], representado por uma queda inicial até atingir o potencial em que irá se estabilizar. O primeiro estágio, atribuído a uma dissolução inicial da superfície – no caso, o óxido anodizado – provocada pelos íons  $F^-$  para os revestimentos contendo  $H_2ZrF_6$ , deve ocorrer para ativá-lo para a formação do revestimento [57, 105].

Assim, pode-se inferir que a etapa de dissolução inicial da camada anódica se deu de maneira semelhante para todas as condições avaliadas, sendo aquela em solução somente de Zr (verde) a que chegou a potenciais mais baixos comparada às demais, do que se pode prever uma melhoria menos significativa no desempenho anticorrosivo do filme. Já a curva referente à solução de Zr-Mo-Mn foi a que concluiu o declínio antes, portanto indicando uma otimização da cinética do processo de deposição. Essa dissolução ocorreu nos primeiros 80 s para o revestimento de Zr, ao passo que para o de Zr-Mn foi até 60 s e, para o de Zr-Mo-Mn, até 30 s. Para o de Zr-Mo pode-se considerar que essa etapa tenha ocorrido até 190 s, porém a deposição iniciou provavelmente antes disso, já que a transição entre a primeira e a segunda etapa foi mais gradual.

Na ausência de íons fluoreto, ou seja, para o revestimento de Mo-Mn, a própria acidez da solução foi responsável pelo ataque inicial, que ocorreu até aproximadamente 100 s. Ao final dessa etapa, um potencial mais alto que os observados nas curvas dos revestimentos de Zr, Zr-Mo e Zr-Mo-Mn foi atingido, porém mais baixo que o daquela de Zr-Mn. Portanto, pode-se sugerir que a solução que menos ativou, ou seja, dissolveu uma menor porção da camada anodizada para a subsequente deposição do revestimento de conversão, foi a de Zr-Mn. Em contraste com o comportamento dos demais revestimentos de conversão, os potenciais nas soluções de Zr-Mn e Mo-Mn apresentaram instabilidade durante todo o período de deposição, revelando que os precipitados obtidos foram parcialmente solúveis ou instáveis, portanto provavelmente pouco ou nada protetivos.

Nos primeiros 90 s a curva de OCP do filme de Zr-Mo-Mn exibiu um decaimento com um pequeno pico, seguido de um aumento suave. Um comportamento análogo, porém mais lento, foi atribuído ao revestimento de Zr até 420 s, denotando um mecanismo de deposição mais gradual para o revestimento de conversão somente de Zr. Isso implica que o segundo estágio pode ser descrito de forma semelhante para ambos. Ele ocorre quando a reação de dissolução do substrato dá lugar à reação de deposição [57, 105]. Nesse estágio, devido à alcalinização local promovida pelo ataque inicial de ânions de flúor, pode-se considerar que a precipitação de óxido-fluoretos de Zr começou a ocorrer na camada porosa de  $Al_2O_3$ . Um revestimento superior começou a se formar nas aberturas dos poros, o que pode estar associado ao pequeno e ao mais amplo pico, observados respectivamente nas curvas dos revestimentos de Zr-Mo-Mn e de Zr. Considerando a maior concentração proporcional de Zr na porção superior do revestimento, revelada por EDS de topo em comparação aos resultados de seção transversal tanto para as amostras Z-5 e Z-10 quanto para ZMM-5 e ZMM-10, pode-se sugerir que esse revestimento superior tenha sido formado principalmente por óxidos e/ou óxido-fluoretos de Zr. Chahboun et al. [57] descreveram a formação de uma camada de topo nos primeiros 5 a 7 min de imersão na solução de conversão contendo fluorozirconatos, antecedendo a etapa de impregnação.



**Figura 59** – OCP durante deposição de diferentes revestimentos de conversão sobre a liga AA2024-T3 anodizada em TSA.

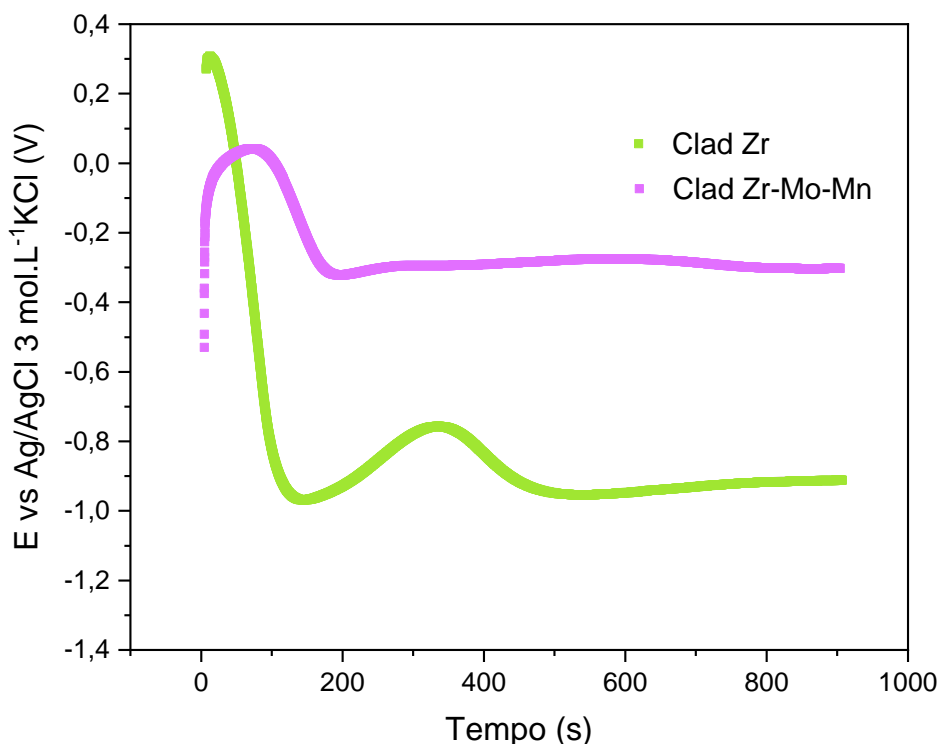
O terceiro estágio é caracterizado por uma deposição estável com um aumento sutil no OCP [57, 105]. Para os revestimentos de Zr e Zr-Mo-Mn, foi nesse estágio em que provavelmente se deu o preenchimento dos poros pela solução de conversão e a interação com suas paredes, em profundidade. Isso levou a uma densificação principalmente da porção superior da camada total, conforme descrito na literatura [57], com modificação insignificante na espessura, seguida de fragilização e deterioração. A deposição em solução de Zr-Mo se deu de maneira diversa, sendo impossível identificar um fenômeno separado como o descrito para a ocorrência de uma espécie de pico nas curvas de Zr e Zr-Mo-Mn. Sabendo-se que o revestimento obtido após 5 min de imersão (ZMo-5) apresentou teores de Zr e Mo próximos entre si e comparáveis aos valores encontrados para o Zr na camada ZMM-5, pode-se inferir que a deposição dos produtos de conversão de Zr e Mo tenha ocorrido de forma simultânea e, pelo que indica a curva de OCP, mais gradual que na solução de Zr-Mo-Mn. Essa diferença pode ser atribuída à ausência de  $\text{KMnO}_4$  que, por ser um forte agente oxidante, parece ter acelerado a passagem da fase de dissolução inicial para a de deposição, o que não foi observado na curva da solução de Zr-Mo.

No caso do revestimento de Mo-Mn, é possível que a fase de impregnação tenha ocorrido de forma diferente. Em vez de ocorrer somente no estágio final, ela parece ter se estendido por todo o período de deposição, isto é, logo após o estágio 1. Essa sugestão se baseia nos resultados da seção transversal de EDS, que revelaram um perfil homogêneo de concentrações percentuais de Mo ao longo da espessura, contrastando com os gradientes de concentração observados para os revestimentos Z-5 e ZMM-5. Já na curva da solução de Zr-Mn, a etapa de deposição superficial – como a descrita para os revestimentos de Zr, Zr-Mo e Zr-Mo-Mn – parece ter ocorrido entre aproximadamente 60 e 240 s, seguida da impregnação da camada porosa. As análises de EDS da amostra ZMn-5 também revelaram teores de Zr superiores para a amostra de topo em comparação aos da seção transversal.

As soluções testadas para a obtenção das curvas de OCP durante a deposição sobre a liga Clad-AA2024-T3 foram a de Zr e a de Zr-Mo-Mn (Figura 60). Para a de Zr inicialmente ocorreu o ataque pelos íons  $\text{F}^-$ , analogamente ao que se observou para a mesma solução sobre a liga sem clad, porém um potencial cerca de 0,45 V mais baixo foi atingido, o que levou à decisão de não se levar adiante a investigação desse revestimento sobre o clad, por ser um provável indício de que uma menor resistência à corrosão seria

atingida. Um comportamento também análogo no segundo estágio da deposição foi observado, isto é, quando da formação de uma espécie de pico. Contudo, esse comportamento ficou mais evidente e consideravelmente mais lento, terminando cerca de 420 s mais tarde que o ocorrido na curva do mesmo revestimento sobre a liga AA2024-T3. Pode-se interpretar que entre 140 e 500 s tenha ocorrido uma deposição superficial dos produtos de conversão de Zr, atingindo-se finalmente um platô de estabilização, atribuído ao estágio em que a camada porosa é impregnada em profundidade.

A curva de OCP obtida durante a imersão na solução de Zr-Mo-Mn demonstrou que o revestimento conversão não chegou a atacar a camada anodizada para começar a deposição, visto que o estágio inicial de queda do potencial foi suprimido. Uma deposição superficial se iniciou imediatamente, indicando uma cinética de reação mais rápida tanto em relação àquela da solução de Zr sobre o mesmo substrato, quanto da mesma solução sobre a liga sem clad. Após aproximadamente 200 s o estágio final foi atingido, isto é, atingiu-se um potencial constante que foi associado à impregnação da camada porosa pelos produtos de conversão.



**Figura 60** - OCP durante deposição de diferentes revestimentos de conversão sobre a liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA.

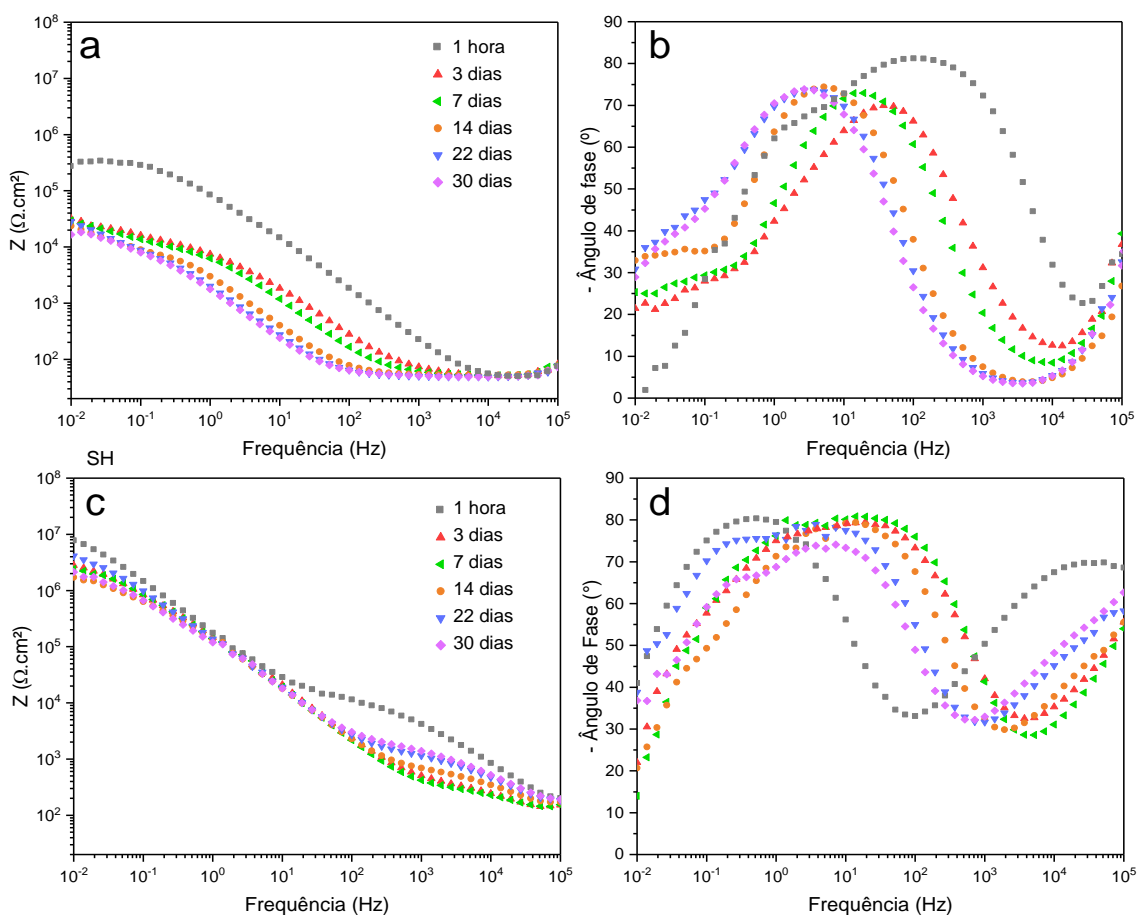
Sabe-se pelos resultados de EDS de seção transversal das amostras C-ZMM5 e C-ZMM10 que os principais produtos de conversão presentes no interior da camada porosa

foram os de Mo, enquanto nas análises de topo foram detectados teores mais altos de Zr. Interpretou-se, portanto, que o pico observado no início da deposição desse revestimento pode ser associado à deposição superficial dos óxidos de Zr, enquanto o platô atingido no estágio seguinte se trataria da impregnação dos poros principalmente pelos óxidos de Mo. Assim como foi descrito para a solução de Zr-Mo-Mn sobre a liga AA2024-T3, essa aceleração ou antecipação do comportamento associado ao pico na curva de OCP comparada à da solução de Zr pode ser explicada pela ação oxidativa promovida pelos ânions de Mn e Mo presentes no banho de conversão. Além da impregnação da camada, entre 5 e 10 min houve também o crescimento da camada superior, rica em Zr, acima do nível da interface óxido-meio – o que foi evidenciado por MEV e EDS de seção transversal.

## 5.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

### 5.3.2.1. Liga AA2024-T3

Para a interpretação do comportamento eletroquímico das amostras da AA2024-T3 com diferentes sistemas de proteção, foi escolhido analisar os resultados de EIE pelas curvas de Bode, considerando, conforme detalhado na seção I de anexos deste trabalho, sua capacidade de fornecer diversas informações para, assim, chegar-se a caracterizações mais completas de cada sistema. Tanto as amostras sem selagem (SS), quanto as seladas em água fervente (SH) foram analisadas para posteriores comparações com as revestidas com camadas de conversão e são apresentadas na Figura 61. As primeiras discussões serão realizadas em termos da influência do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.



**Figura 61** - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para amostras da AA2024-T3 anodizadas em TSA sem selagem (a, b) e após selagem hidrotérmica (c, d).

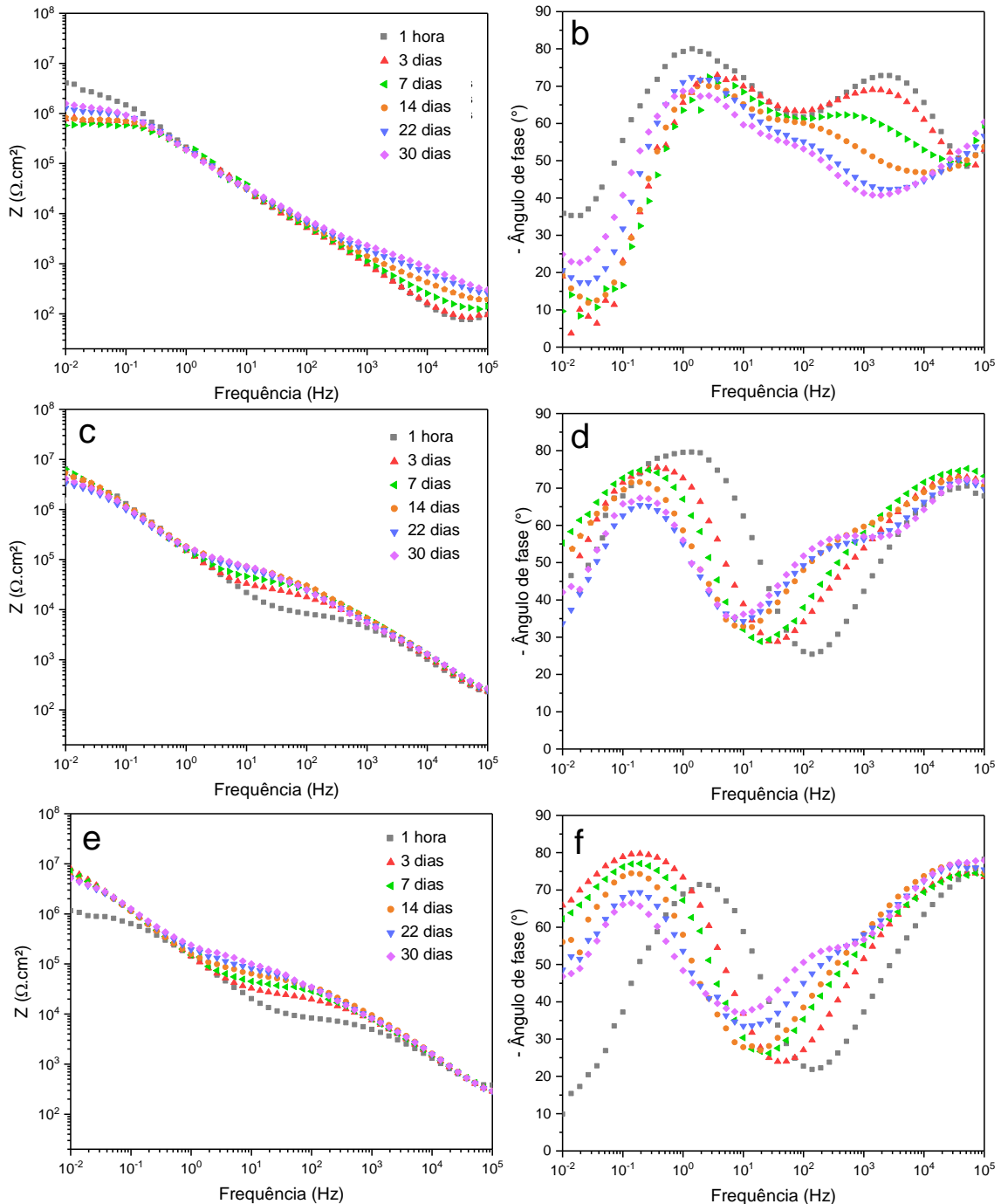
A partir da análise das curvas de Bode de ângulo de fase obtidas para o sistema sem selagem é possível apontar a existência de uma constante de tempo principal, que pode ser associada à região porosa da camada anodizada. Inicialmente ela aparece em médias frequências e se desloca em direção a frequências mais baixas conforme fica mais

exposta ao NaCl, o que provavelmente descreve o processo de impregnação dos poros, abertos, pelo eletrólito. A 1 h de imersão, além dessa constante intermediária, uma menor constante de tempo pode ser observada em mais baixas frequências (região associada à camada de barreira), enquanto o módulo de impedância estava mais alto. Pela observação das curvas de módulo é possível constatar uma queda do módulo de impedância, que é mais acentuada entre 1 h e 3 dias, perdendo cerca de uma ordem de magnitude. Esse declínio continua até 14 dias. A resistência é predominantemente mantida por até 30 dias, o que possivelmente se deve a uma proteção conferida pela camada de produto de corrosão formado no interior dos poros e na superfície a partir de 7 dias. Nesse período, a curva da Figura 61 - b revela o surgimento de uma nova constante de tempo menor em baixas frequências, coincidindo com o início de outra constante de tempo em altas frequências. As variações observadas em baixas frequências são atribuídas ao início da corrosão por pite e são particularmente discerníveis nas curvas de ângulo de fase, reconhecidas por sua sensibilidade como indicadores desses fenômenos [24]. A constante de tempo em altas frequências, que parece apresentar um ligeiro aumento com o tempo de imersão, já foi descrita para ligas anodizadas em ácido sulfúrico como algum grau de selagem da camada dentro da solução de NaCl 0,5 mol/L [24].

A selagem hidrotérmica visivelmente modificou as curvas de Bode, com a adição de uma segunda constante de tempo, caracterizada tanto pelo segundo pico nas curvas de ângulo de fase, quanto por uma inflexão nas curvas de módulo. Esse comportamento está de acordo com o que já foi encontrado por diferentes autores [13, 18, 49], porém diferente do que foi verificado por Carangelo et al. [42], cujas curvas obtidas para a liga AA2024 anodizada em TSA após selagem hidrotérmica não apresentaram duas constantes de tempo bem definidas. Os picos atribuídos às duas constantes de tempo são mais evidentes para a curva cuja análise foi realizada após 1 h de imersão em NaCl, havendo uma mudança nesse comportamento, isto é, a atenuação gradativa da segunda constante de tempo – em mais altas frequências – e o deslocamento de todo o espectro para a direita a partir de 3 dias de imersão, tornando-se paulatinamente mais próxima a uma curva de camada não selada.

A Figura 62 apresenta as curvas de Bode das amostras Z-2, Z-5 e Z-10 em diferentes tempos de imersão em NaCl. As curvas da amostra Z-2 revelaram duas constantes de tempo após 1 h em NaCl, sendo a primeira constante, em baixas frequências, um tanto ruidosa, o que pode significar uma camada de barreira menos

íntegra em comparação à selagem hidrotérmica, ainda que as duas constantes de tempo representem um comportamento característico de selagem da camada anódica. O mesmo fenômeno já havia sido observado anteriormente para a liga AA7075 anodizada em TSA coberta com o mesmo revestimento de conversão, à mesma concentração e mesmo tempo de imersão [60].



**Figura 62** - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras Z-2 (a, b), Z-5 (c, d) e Z-10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.



Neste caso, contudo, além de um maior módulo de impedância inicialmente, outro comportamento ficou evidente nas curvas de ângulo de fase, principalmente: a segunda constante de tempo, isto é, em mais altas frequências, apresentou uma queda ao longo do tempo de imersão, junto a um ligeiro deslocamento no sentido de frequências mais baixas. Foi verificado que a resistência associada à camada de barreira no início estava próxima à da selagem hidrotérmica; porém, caiu após 3 dias e teve um aumento em 7 dias, voltando a cair em 14 dias; então, aumentou novamente aos 30 dias de imersão. Diferentes autores já atribuíram esse efeito a uma capacidade de autorreparação (*self-healing*), autosselagem, ou à presença de produto de corrosão dentro dos poros [34, 49, 50, 189]. Considerando que esse revestimento de conversão não apresentou alta resistência à corrosão, ficando inferior à fornecida pela selagem hidrotérmica, a hipótese do preenchimento dos poros com produto de corrosão é mais plausível.

Avaliando os diagramas de Bode obtidos para os sistemas Z-5 e Z-10 se observa um comportamento semelhante. Nota-se, primeiramente, a presença de 2 constantes de tempo bem delimitadas, sendo que a Z-5 apresenta uma maior constante em baixas frequências após 1 h de imersão, ao passo que a Z-10 apresenta a menor impedância em baixas frequências para o tempo inicial. Essa menor resistência inicial pode ser atribuída à maior exposição ao meio ácido que, como se pôde observar por MEV, causou uma maior degradação na camada de óxido de alumínio em comparação à Z-5. Todavia, esse comportamento mudou após 3 dias de imersão, sendo visível uma constante de tempo em baixas frequências cujo módulo de impedância aumentou significativamente.

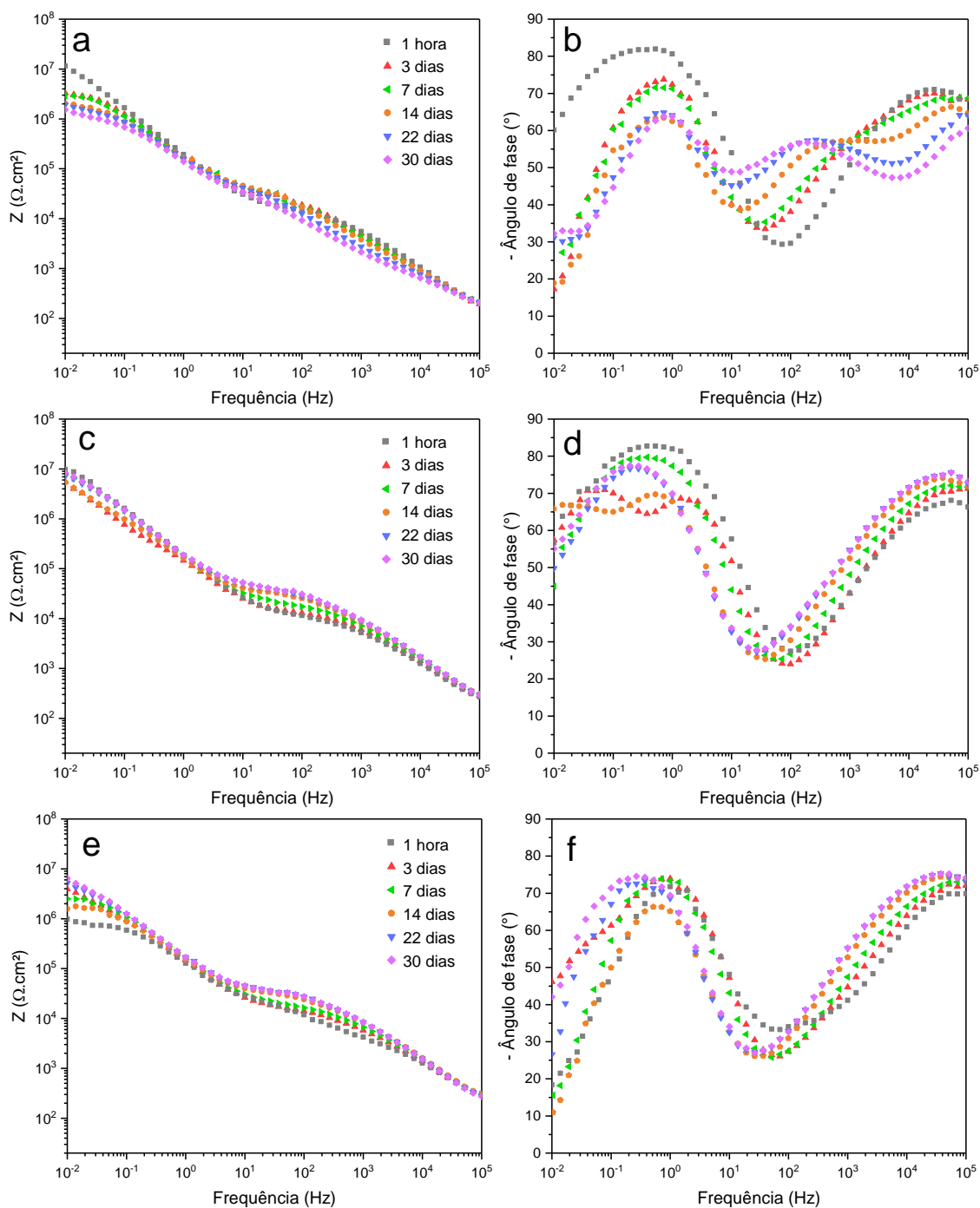
Para a condição Z-10, entre 3 e 30 dias foi evidenciado um decaimento da constante de tempo em mais baixas frequências, concomitantemente ao aumento daquela em mais altas frequências e o surgimento de uma pequena constante em médias frequências em 30 dias. Tal comportamento é análogo para a amostra Z-5, exceto pelo surgimento da constante de tempo em médias frequências, que se deu a partir de 14 dias. Terada et al. [34] atribuíram a presença de uma terceira constante de tempo em frequências médias para amostras AA2024-T3 imersas em NaCl a uma estrutura porosa defeituosa, considerando seu elevado número de elementos formadores de segunda fase, ainda que a camada anódica estivesse impregnada com revestimento sol-gel. O. M. Prada Ramirez et al. [36] consideraram que a terceira constante de tempo indicava a deterioração da camada pela penetração de espécies agressivas do meio. Considerando

que a amostra Z-5 apresentou corrosão por pites (seção 5.4), a hipótese de deterioração da camada é válida.

No caso dessas duas condições para o revestimento de conversão à base de  $H_2ZrF_6$ , pode-se inferir que sua capacidade de selagem ficou próxima à da selagem hidrotérmica. Os resultados demonstram que o maior tempo de imersão, que foi responsável por aumentar a deposição do revestimento de Zr, conforme se verificou por EDS, acabou não apresentando módulo de impedância diretamente proporcional à quantidade de revestimento depositado. Associa-se isso à maior incidência de trincas e defeitos na camada para a amostra Z-10, o que levou a um comportamento eletroquímico equiparável ao da Z-5, cujo teor de Zr na superfície é menor, porém a morfologia da camada é menos defeituosa.

As curvas obtidas para os sistemas de revestimento aos quais houve adição dos oxiníons de Mo e Mn estão presentes na Figura 63. O sistema designado por ZMM-2 apresentou duas constantes de tempo bastante evidentes para 1 h de imersão em NaCl, com um alto módulo de impedância, que, contudo, caiu após 3 dias de imersão e continuou caindo até 30 dias. Ainda assim, manteve o comportamento atribuído à selagem da camada anódica e, assim como os sistemas Z-5 e Z-10, apresentou uma terceira constante de tempo intermediária, formada enquanto as constantes em baixas e altas frequências enfraqueciam com o tempo de imersão, entre 7 e 14 dias, e foi mantida até 30 dias. A existência de uma segunda constante de tempo bem definida no início pode estar relacionada às maiores quantidades de Zr e O, verificadas por EDS, bem como à presença dos depósitos esféricos na superfície das amostras ZMM-2. Esse sistema demonstrou um comportamento da camada de barreira onde houve uma maior resistência que a selagem hidrotérmica no início, mas que decaiu com o tempo, ficando equiparável à do revestimento apenas de Zr ao final de 30 dias em NaCl.

A selagem hidrotérmica parece ter tido mais êxito em proteger a camada de barreira, enquanto os revestimentos de conversão obtidos por imersão durante 2 min levaram a um aumento da resistência das paredes dos poros, a uma profundidade que possivelmente não alcançou o fundo deles. Embora no início houvesse uma diferença considerável dos comportamentos eletroquímicos das amostras Z-2 e ZMM-2, após 30 dias de imersão em NaCl essa diferença se torna mínima, indicando uma instabilidade dos produtos de conversão de ambos os processos.



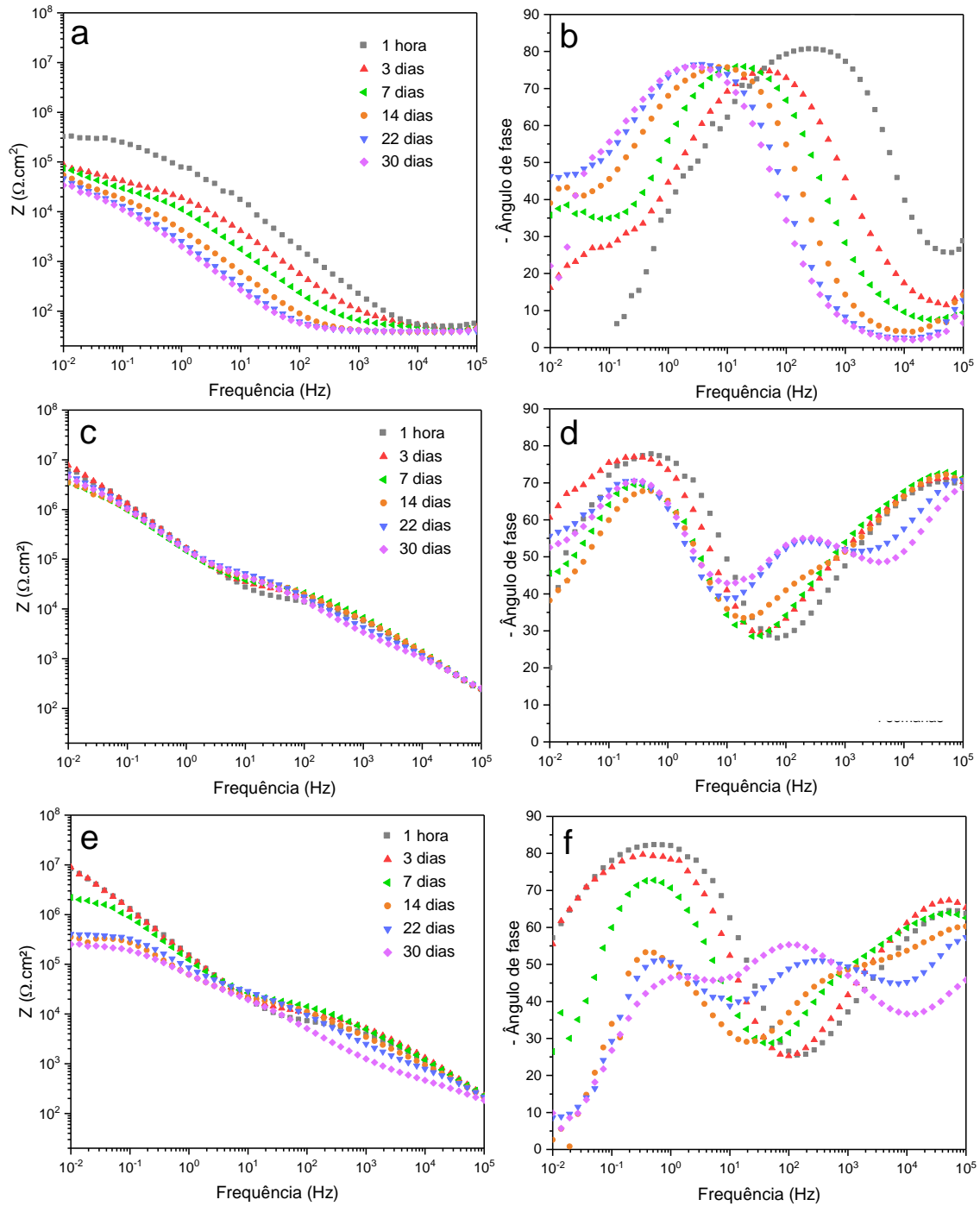
**Figura 63** - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras ZMM-2 (a, b), ZMM-5 (c, d) e ZMM-10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

Inicialmente com um comportamento bastante similar ao da amostra ZMM-2, a ZMM-5 teve uma espécie de divisão da primeira constante de tempo, isto é, a formação de 2 constantes em vez de uma, em baixas frequências. Esse comportamento foi observado após 3 dias de imersão, retornando após 7 dias e voltando a se manifestar aos 14 dias, seguido de um novo retorno. Tal comportamento pode ser atribuído a um efeito

de autorreparação, já descrito por outros autores para resultados de EIE análogos [34, 55], ou pela ocorrência de pites. A segunda possibilidade é mais plausível, visto que de fato um pite de dimensões maiores foi verificado a partir de 14 dias [199]. Ainda, os resultados de MEV e EDS ajudam a compreender o comportamento típico de uma selagem eficiente, visto que foi verificada uma alta quantidade de Zr e O tanto na região livre de precipitados, quanto nos defeitos, trincas e depósitos esféricos, responsáveis provavelmente pela manutenção da segunda constante de tempo, em altas frequências – interface óxido/meio. A capacidade de aumento da proteção contra corrosão da ZMM-5 superou a da selagem hidrotérmica.

O comportamento observado para o sistema ZMM-10 com o tempo em NaCl foi muito próximo àquele descrito para o ZMM-5, porém sem uma separação da constante de tempo em baixas frequências. Além disso, a curva inicial apresentou a menor resistência em relação às demais, o que indica um comportamento análogo ao que foi descrito para a amostra Z-10, isto é, maior dissolução inicial do filme anodizado seguido de um efeito de autorreparação; neste caso, contudo, a resistência atingiu níveis mais elevados. Já a respeito da constante de tempo em altas frequências, é possível que ela tenha se mantido pelo mesmo motivo da ZMM-5, devido aos precipitados esféricos, presentes em grande quantidade em sua superfície.

Os resultados de impedância das amostras preparadas a fim de elucidar a influência da ausência de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  (MM-5), de  $\text{KMnO}_4$  (ZMo-5) e de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (ZMn-5) são apresentadas na Figura 64. As curvas da amostra MM-5 apresentaram um comportamento diferente daquelas contendo  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , o que foi evidenciado por uma única constante de tempo na primeira hora de imersão, equivalente à da amostra sem selagem. Uma diminuição substancial na resistência foi observada entre 1 hora e 7 dias, além de um deslocamento em direção a mais baixas frequências ao longo das 30 dias, com o sutil incremento de uma nova constante de tempo nessa faixa de frequências. Pela semelhança com o da amostra sem selagem, esse comportamento também foi associado ao surgimento de pites [200]. Portanto, o pós-tratamento envolvendo apenas  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  foi considerado ineficiente para aumentar a resistência à corrosão da AA2024-T3 anodizada, o que atribui um papel importante ao ácido hexafluorozircônico sobre essa propriedade do revestimento de conversão.



**Figura 64** – Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras MM-5 (a, b), ZMo-5 (c, d) e ZMn-5 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

Um comportamento semelhante ao da Z-5 foi encontrado para a ZMo-5, ou seja, duas constantes de tempo distintas no início, até uma semana de imersão, mudando mais visivelmente após 2 semanas, quando uma terceira constante de tempo aparece, também em frequências médias. Essa terceira constante se tornou mais proeminente em

comparação à da Z-5 em 22 e 30 dias; no entanto, para a ZMo-5, o ângulo de fase e o módulo de impedância em baixas frequências foram praticamente mantidos a partir de 7 dias. O revestimento de Zr-Mo representou um método de proteção mais eficiente para a liga anodizada que o revestimento de conversão somente de Zr e menos que aquele de Zr-Mo-Mn. Portanto, é possível inferir que a ausência do permanganato influenciou negativamente a resistência à corrosão do revestimento de conversão sobre o óxido poroso da AA2024-T3.

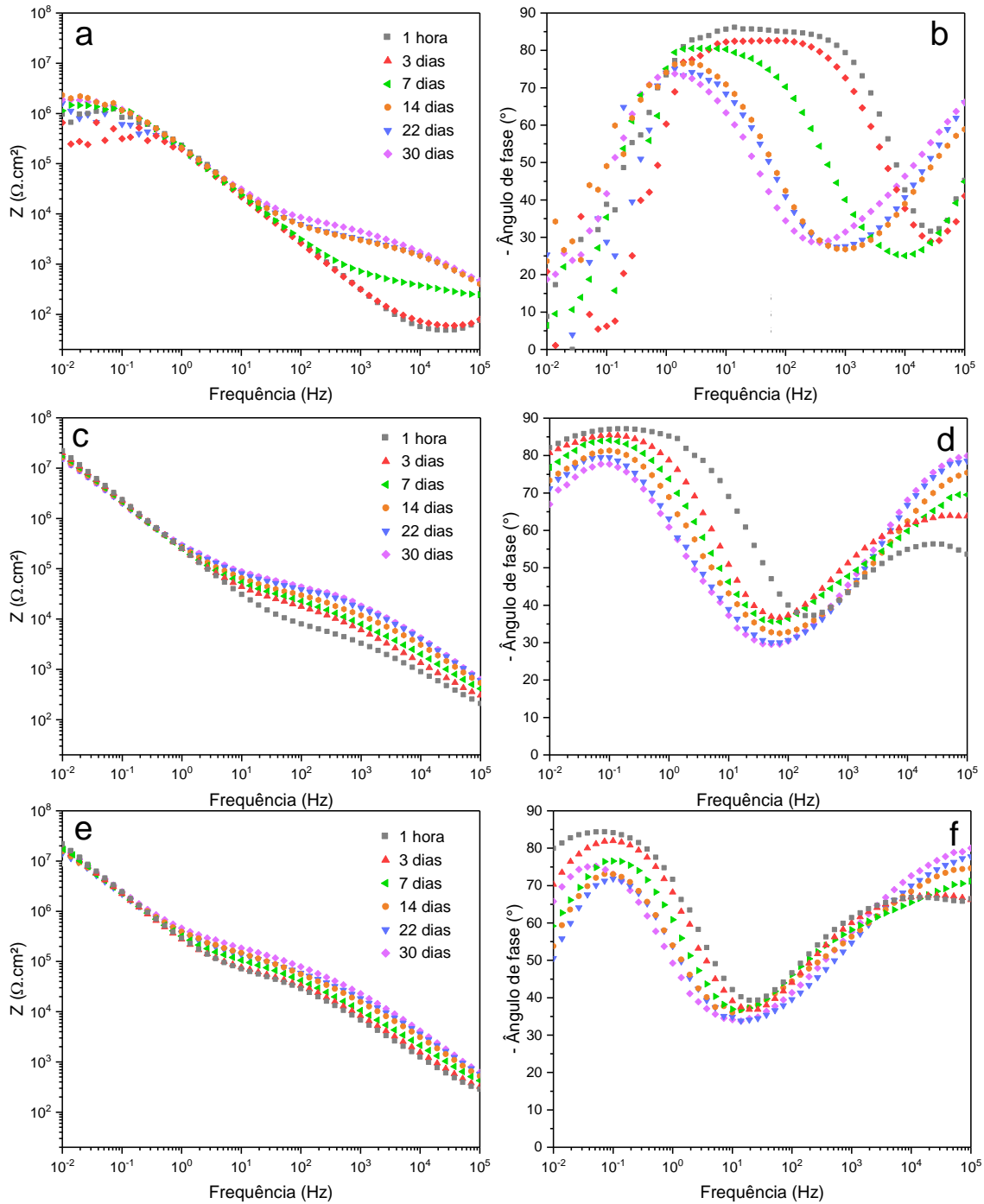
A amostra ZMn-5 apresentou inicialmente um comportamento associado a selagem dos poros, o que se manteve até 3 dias. Após esse período, foi observada a mesma tendência da maioria das condições avaliadas, principalmente a ZMM-2. No entanto, simultaneamente à formação da terceira constante de tempo em médias frequências, houve uma perda mais considerável de resistência em baixas frequências a partir de 3 dias. Essa perda foi de aproximadamente uma ordem de magnitude entre 7 e 14 dias. Em altas frequências também foi observada uma queda na resistência, mais evidente entre 22 e 30 dias.

Essa evolução da impedância com o tempo de imersão para a amostra ZMn-5 pode ser interpretada como uma degradação da camada na solução de NaCl, que inicialmente estava protegida. A terceira constante de tempo pode ser atribuída aos produtos de corrosão no interior da estrutura porosa. Infere-se, portanto, que o revestimento de Zr-Mn se constituiu em uma proteção instável, não duradoura em meio contendo cloretos. Esse é um resultado coerente com o que foi encontrado por MEV e EDS, isto é, um revestimento com menor densificação, já que apresentou maior teor de Zr na porção mais externa do filme, mas menor no interior dos poros em relação aos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10. Comparado ao ZMo-5, também foi superado em termos de preenchimento dos poros, já que produtos de Mn não foram precipitados como os de Mo no interior da camada porosa de alumina.

Ainda que os revestimentos ZMM-5, ZMM-10 e ZMo-5 tenham aumentado a resistência da liga AA2024-T3 anodizada em TSA, admite-se que se atingiu um aumento menos significativo que aqueles reportados por Yoganandan et al. com o uso de soluções contendo sais de Li, Mo e Mn [189] ou que O. M Prada Ramirez et al. [45] com a implementação de sais de Ce.

### 5.3.2.2. Liga Clad-AA2024-T3

Amostras com a camada de clad foram anodizadas e posteriormente tratadas com o revestimento considerado mais eficiente em resistência à corrosão para as amostras sem clad, isto é, o de Zr-Mo-Mn, por 5 e 10 min. A Figura 65 traz as curvas de impedância obtidas para esses revestimentos, além da sem selagem para comparação.



**Figura 65** - Diagramas de Bode de módulo (esquerda) e de ângulo de fase (direita), obtidos para as amostras C-SS (a, b), C-ZMM5 (c, d) e C-ZMM10 (e, f), em função do tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

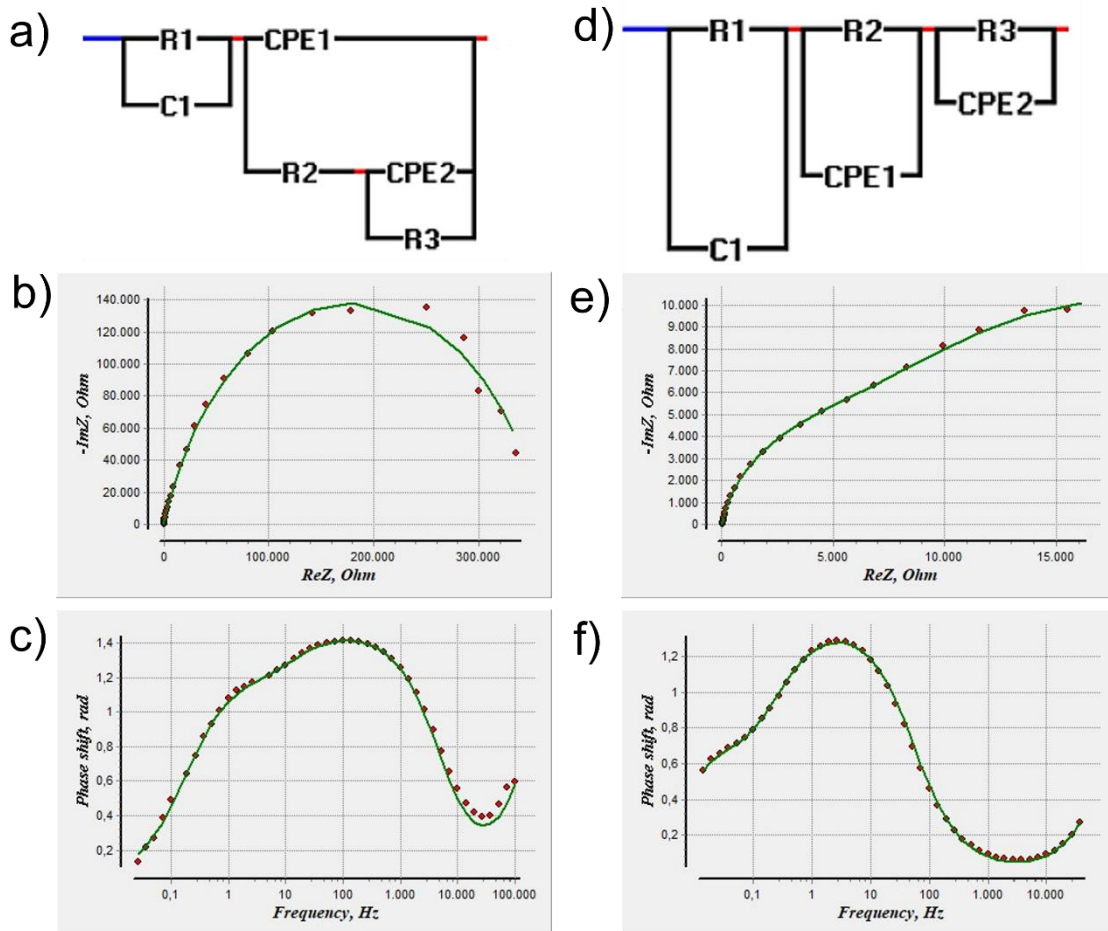
A amostra C-SS apresentou mais baixa resistência associada à camada de barreira que o resultado reportado por O. M Prada Ramirez et al. [46], provavelmente devido à menor concentração da solução de NaCl utilizada pelos autores durante as primeiras 4 semanas; porém, o comportamento observado ao longo do tempo de imersão de assemelha. A princípio a curva de ângulo de fase apresentou somente uma constante de tempo alargada. Com o passar do tempo, observou-se uma deterioração da constante de tempo em baixas frequências, principalmente entre 1 hora e 3 dias, seguida do surgimento de uma segunda constante de tempo, a partir de 1 semana. Esse comportamento, já encontrado por outros autores, descreve os fenômenos físico-químicos que ocorrem dentro dos poros da camada anodizada quando exposta a soluções de NaCl, o que resulta em um aumento da resistência na faixa intermediária de frequências, de forma análoga a mecanismos de selagem [17, 46, 53, 180, 201]. No entanto, a autosselagem observada para a C-SS não foi comparável ao efeito provocado pelo revestimento C-ZMM-5, que desde 1 hora apresentou duas constantes de tempo definidas, com ângulo de fase próximo a 90 graus para aquela associada à camada de barreira. Esse ângulo sofreu uma diminuição de aproximadamente 10 graus nos 30 dias de imersão, ao passo que o da segunda constante aumentou mais de 20 graus.

A curva inicial da C-ZMM10 apresentou as mesmas duas constantes de tempo, sendo aquela em baixas frequências a de maior ângulo de fase, analogamente à C-ZMM5. Enquanto a primeira constante de tempo iniciou com ângulo de fase alguns graus menor que a equivalente da C-ZMM5, a segunda constante apresentou maior ângulo após 1 hora de imersão no eletrólito. Houve uma queda de resistência da camada de barreira entre 1 hora e 22 dias, mesma tendência observada para a C-ZMM5 entre 1 hora e 30 dias. Entre 22 e 30 dias uma recuperação de parte da resistência perdida na faixa de baixas frequências foi percebida. Ao final dos 30 dias, a constante associada à camada de barreira havia diminuído cerca de 10 graus e a segunda, atribuída à camada porosa preenchida com o revestimento de conversão, havia aumentado aproximadamente 15 graus. Avaliando os resultados de MEV e EDS dessa amostra, pode-se inferir que o revestimento presente em maior quantidade próximo às aberturas dos poros, composto principalmente de Zr, tenha sido responsável pelo aumento observado na constante de tempo em mais altas frequências. Enquanto isso, a perda de resistência em baixas frequências, por menor que tenha sido, pode ser explicada pela menor quantidade do revestimento de Zr-Mo-Mn próximo à interface óxido-substrato.



### 5.3.3. Circuitos Elétricos Equivalentes

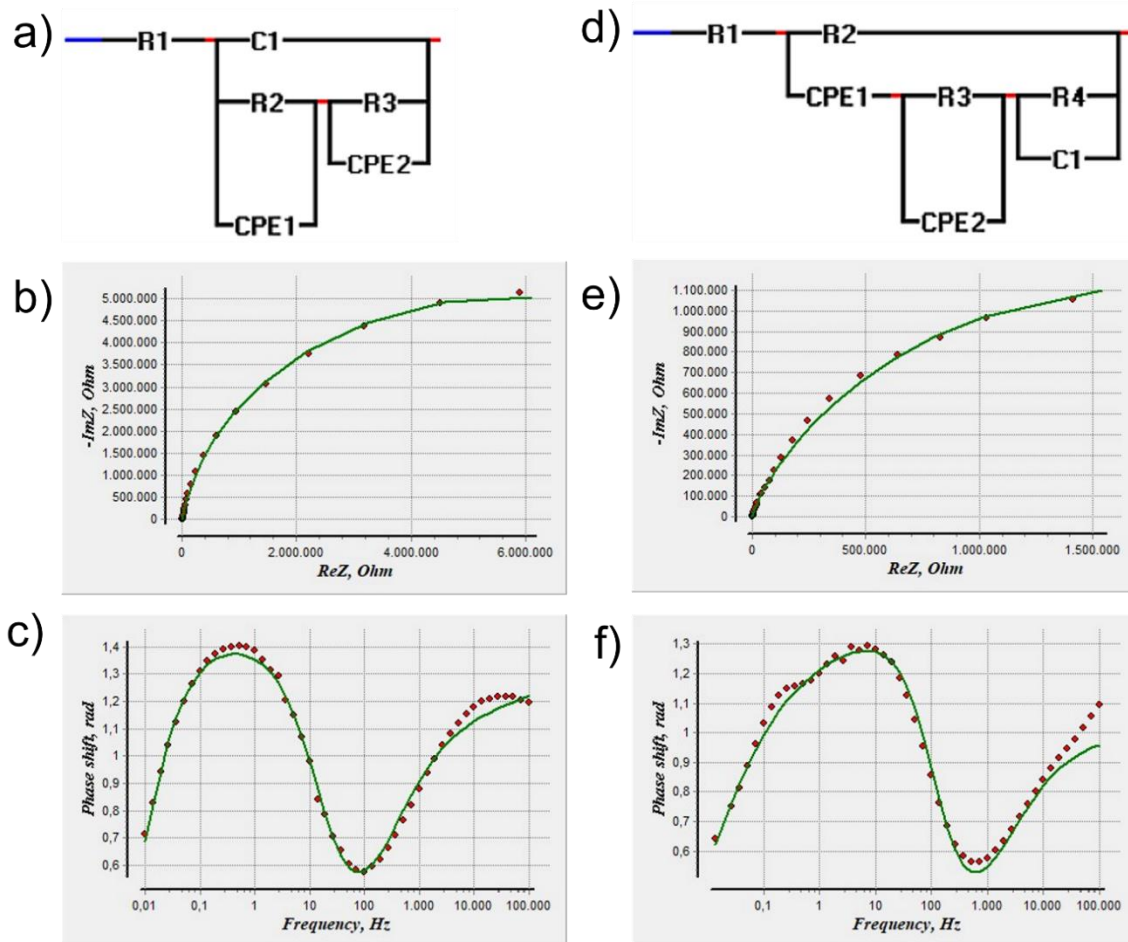
Simulações de circuitos elétricos montados a partir de ajustes de curvas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o software *EIS Spectrum Analyzer*. A Figura 66 apresenta os circuitos elétricos atribuídos às curvas de EIE de 1 hora e 30 dias da condição sem selagem e seus respectivos ajustes.



**Figura 66** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento SS após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

O circuito ajustado para a curva de 1 hora da condição sem selagem se mostrou semelhante ao mais amplamente difundido, descrito por Mansfeld et al. há décadas [24], com o incremento de um capacitor em paralelo com a resistência do eletrólito ( $R_1$ ), para aprimorar o ajuste da constante de tempo em altas frequências – existente desde 1 h e que se modifica, mas se mantém presente até 30 dias. Tanto  $CPE_1$  quanto  $CPE_2$  são elementos de fase constante, representantes do comportamento capacitivo de cada mecanismo de proteção, muitas vezes mais adequados para sistemas reais que um capacitor ideal [55]. O elemento  $CPE_1$  pode ser atribuído ao comportamento capacitivo das paredes dos poros, enquanto  $R_2$  seria a resistência do preenchimento dos poros, que, no caso da amostra sem

selagem, era o eletrólito. Enquanto isso,  $R_3$ - $CPE_2$  descrevem o comportamento da camada de barreira. Após 30 dias, o par  $R_2$ - $CPE_1$  passou a ficar em série com o par  $R_3$ - $CPE_2$ , mudança que pode ser atribuída a um tipo de autosselagem pelo preenchimento dos poros por produto de corrosão [17], que ficou visivelmente acumulado por toda a superfície da amostra (seção 5.4). Na Figura 67 são apresentados os CEE e suas respectivas curvas ajustadas sobre os resultados experimentais da condição SH. A resistência do eletrólito, associada às mais altas frequências, é normalmente muito baixa ou negligenciável comparada às demais resistências do circuito; assim, a impedância medida nas maiores frequências pode ser atribuída a um comportamento puramente capacitivo, em contraponto àquela em baixas frequências, para a qual se espera um comportamento puramente resistivo [202, 203].



**Figura 67** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento SH após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

A Tabela 17 apresenta os resultados encontrados para os ajustes obtidos para as condições SS e SH. O valor  $\chi^2$  indica o quão ajustado está o circuito para cada curva, devendo idealmente ser o mais próximo a zero quanto possível. Por não serem exatamente zero, considera-se que os valores que melhor se ajustam às curvas não correspondem

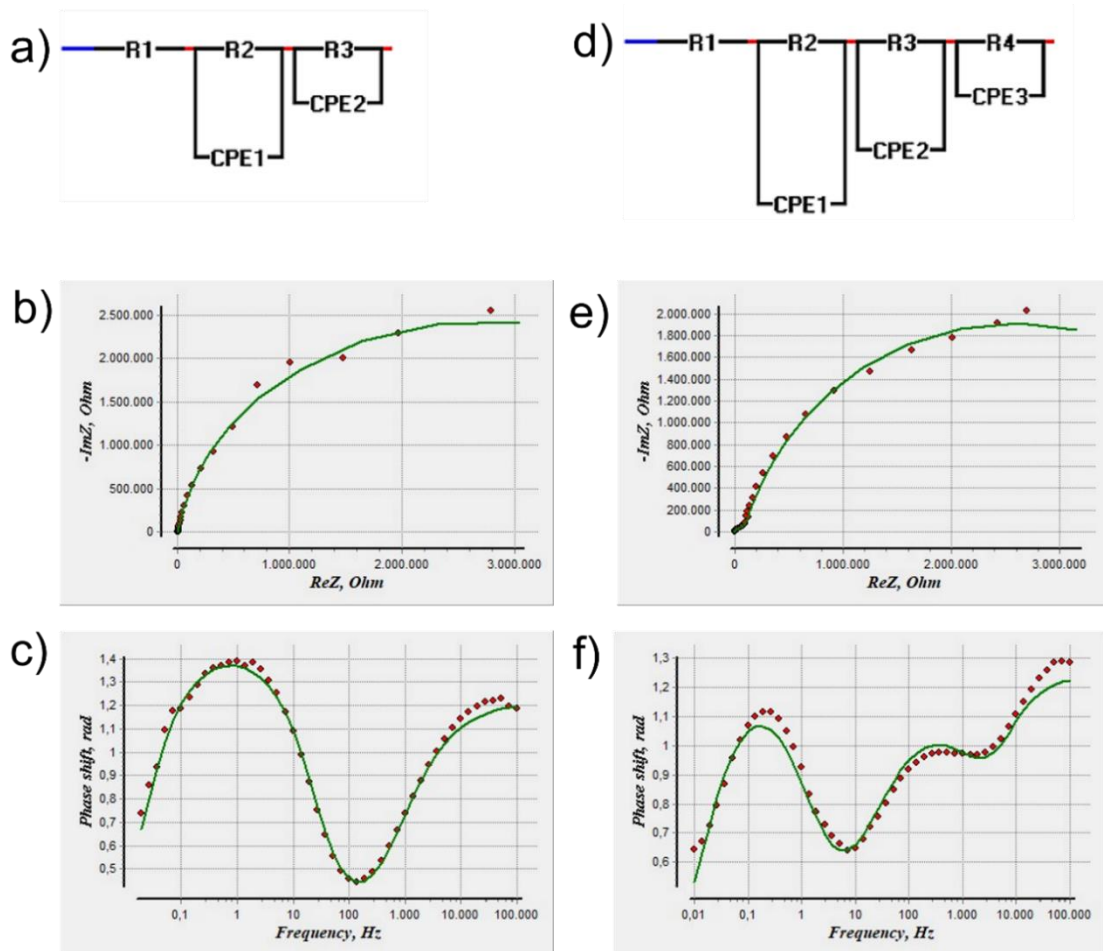
perfeitamente aos valores experimentais, ou seja, as comparações realizadas entre as curvas ajustadas são uma aproximação dos valores reais. Os circuitos encontrados são semelhantes aos já encontrados para camadas anodizadas e parcialmente seladas em diversos estudos [13, 17, 24, 34, 41, 46, 177]. Enquanto  $C_1$  representa o comportamento capacitivo das paredes dos poros,  $R_2$  e  $CPE_1$  podem ser associados à pseudoboemita formada durante o processo de selagem em água fervente e  $R_3$ - $CPE_2$  à camada de barreira. Após 30 dias, o comportamento muda e uma resistência é incrementada ao circuito, o que pode estar relacionado ao produto de corrosão no interior dos poros, já que a camada perdeu  $6,38E6$  ohms de resistência total nesse período e os resultados visuais revelaram a presença de pites. O modelo ajustado para a curva de SH de 30 dias também já foi descrito na literatura para camadas seladas [180, 204].

**Tabela 17** - Valores atribuídos a cada elemento dos circuitos elétricos equivalentes para os revestimentos SS e SH, ambos estudados a fim de comparação.

	SS	SS	SH	SH
	1 hora	30 dias	1 hora	30 dias
$R_1 (\Omega.cm^2)$	49,23	50,31	1E-5	1E-5
$R_2 (\Omega.cm^2)$	5,00E4	1,05E4	1,32E4	2,45E3
$R_3 (\Omega.cm^2)$	3,10E5	2,19E4	1,15E7	3,63E6
$R_4 (\Omega.cm^2)$	-	-	-	1,5E6
$C_1 (F)$	1,89E-8	2,35E-08	2,77E-9	3,72E-4
$CPE_1(\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	1,25E-6	1,05E-4	4,25E-07	1,35E-06
$n_1$	0,938	0,899	0,702	0,640
$CPE_2(\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	1,57E-06	3,6E-4	1,02E-06	6,87E-07
$n_2$	0,754	0,793	0,916	0,962
$CPE_3(\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	-	-	-	-
$n_3$	-	-	-	-
$\chi^2$	7,6E-3	6,7E-4	3,2E-3	6,5E-3

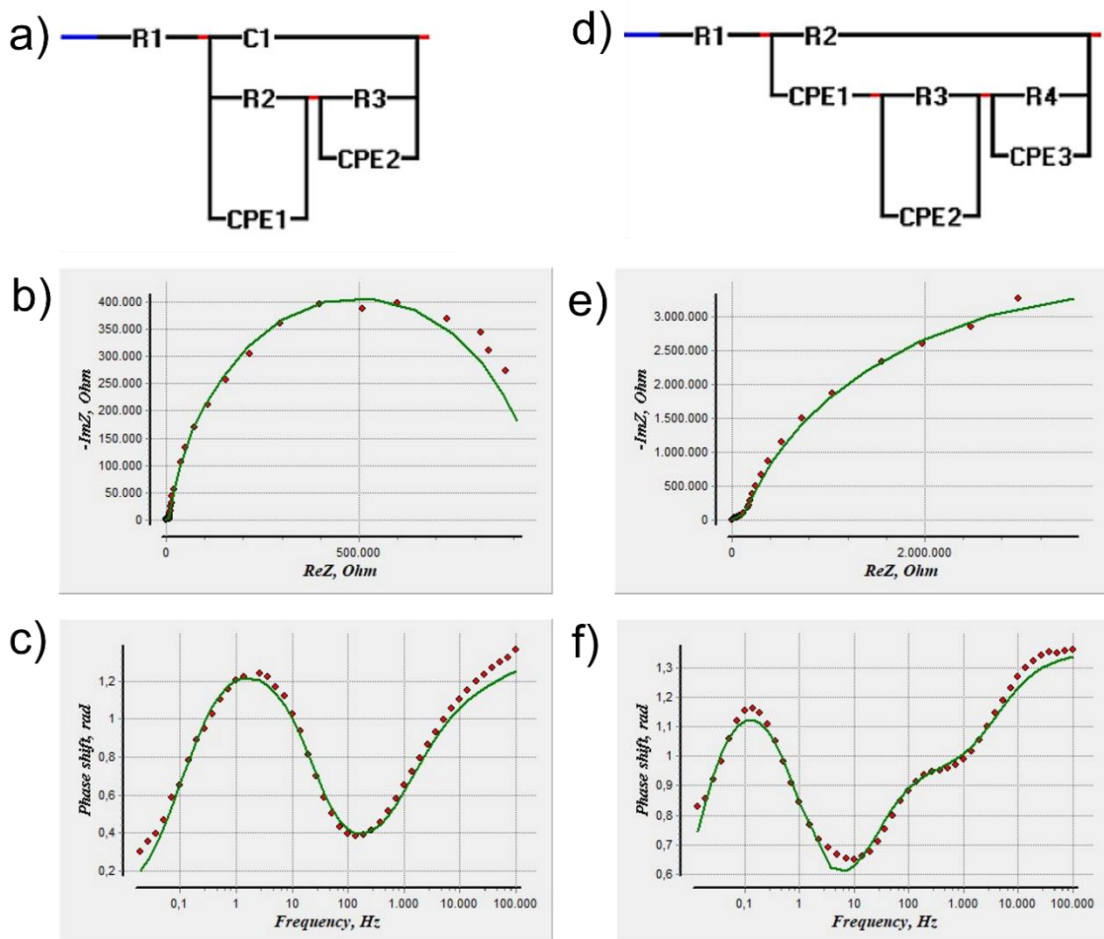
As curvas da condição Z-5 foram mais bem descritas por circuitos (Figura 68) contendo, além da resistência do eletrólito, outras duas resistências com comportamentos capacitivos para a curva de 1 hora e uma adicional para a curva de 30 dias. Essa alteração está de acordo com o surgimento de uma terceira constante de tempo em médias frequências a partir de 14 dias e que se mantém até 30 dias, cuja explicação física foi detalhada no subcapítulo de EIE. Um circuito análogo já foi descrito para uma camada

anodizada em TSA a 8 V e selada hidrotérmicamente, após 6 h em NaCl 0,1 mol/L [41]. Em ambos os circuitos ajustados parece faltar um capacitor (ou CPE): aquele associado às paredes dos poros. Segundo Moutalier et al. [55], como as paredes das células hexagonais evitam a passagem de corrente, o circuito equivalente pode ser simplificado de modo a ficar como o apresentado na Figura 68 – a, d. Pode-se relacionar  $R_2$ , em paralelo com um  $CPE_1$ , ao fenômeno eletroquímico que ocorre na camada que tem contato com o eletrólito, isto é, onde foi depositado o revestimento de conversão. Além disso, também é adequado interpretar que  $R_3$  e  $R_4$  descrevam parte do comportamento eletroquímico do revestimento de conversão de Zr, uma vez que foi constatado por MEV e EDS que o revestimento foi capaz de reagir com as paredes e com o fundo dos poros para formar uma camada de óxido mais densa e, assim, aumentar inclusive a resistência associada à camada de barreira. Além de Moutalier et al. [55], outros autores já associaram esse circuito a camadas parcialmente seladas [186, 189, 205].



**Figura 68** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento Z-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

Os circuitos obtidos para a condição Z-10 (Figura 69) ficaram como os da SH, isto é, contendo o já esperado comportamento capacitivo relativo às paredes dos poros para a curva de 1 hora [13, 17, 24, 34, 41, 46, 177]. Embora o circuito equivalente seja o mesmo, a resistência da camada de barreira inicial do revestimento Z-10 se mostrou uma ordem de magnitude mais baixa que aquela do Z-5 (ambas  $R_3$ ). Essa baixa resistência pode ser justificada pelo alto grau de deterioração observado por MEV da seção transversal dessa camada, causado pelo ataque mais severo dos ânions F durante os 10 minutos de *dip-coating*. Para a curva de 30 dias, um conjunto de resistência e CPE foi adicionado para a obtenção do melhor ajuste, resultando no mesmo circuito descrito para a curva de 30 dias de SH [180, 204], o que também pode ser atribuído à formação de produtos de corrosão no interior da matriz porosa de alumina. Porém, desta vez se pode atribuir algum efeito de autorreparação ou autosselagem aos produtos de corrosão, uma vez que a resistência total aumentou 7,43E6 ohms em 30 dias.



**Figura 69** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento Z-10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

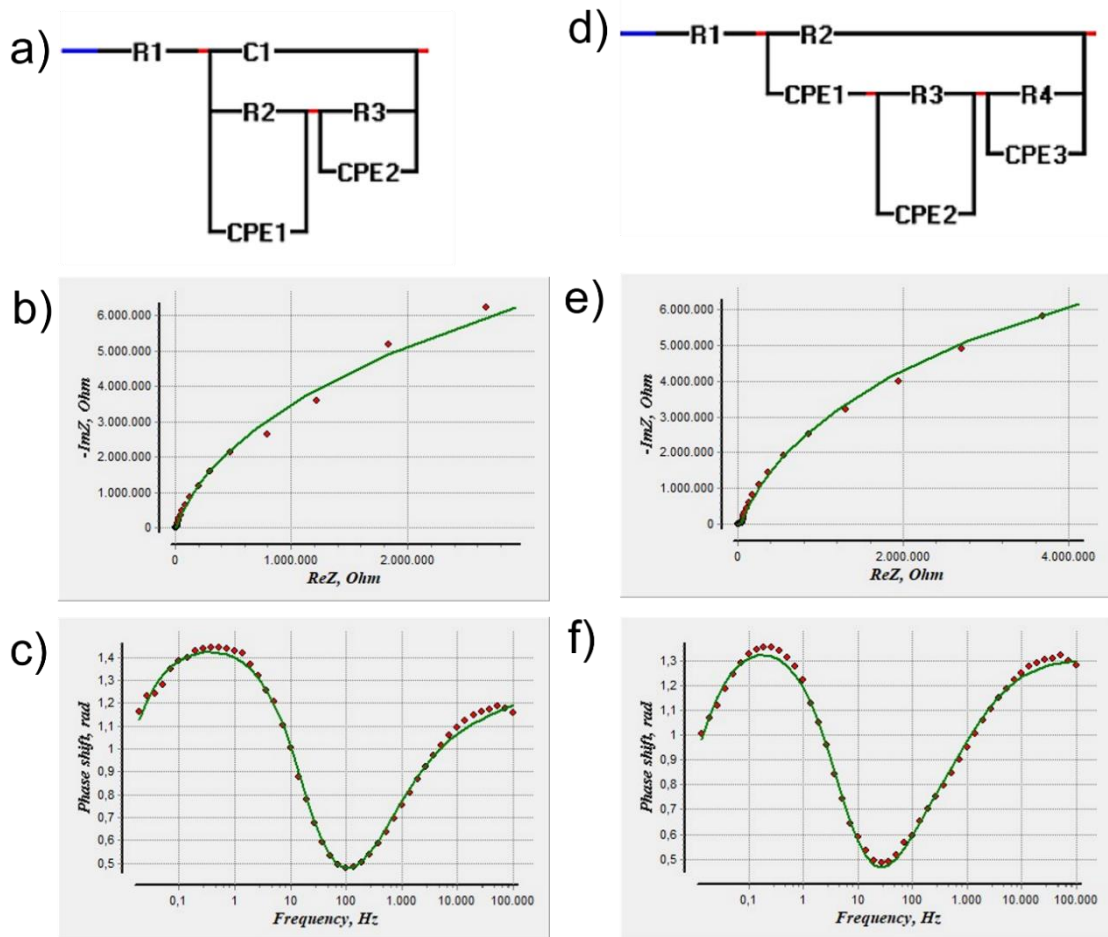
A Tabela 18 traz os valores extraídos após o processo de ajuste dos circuitos das amostras Z-5 e Z-10. Os valores de resistência para a curva de 1 hora da amostra Z-5 ficaram inferiores aos da SH; contudo, após 30 dias, a perda de resistência total foi de 5,2E4 ohms, duas ordens de magnitude menor que a perda verificada para a SH no mesmo período. Mesmo assim, conforme já discutido no subcapítulo de EIE, o surgimento da terceira constante de tempo em médias frequências pode ser associado à presença de produto de corrosão dentro dos poros [34], pois foram observados alguns pites na superfície dessa amostra. O sistema SH manteve mais alta resistência em médias frequências ( $R_3$ ) em relação à Z-5 após 30 dias em NaCl, o que contribui para elucidar o fato de ter apresentado menos pites em sua superfície.

**Tabela 18** - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos Z-5 e Z-10.

	Z-5	Z-5	Z-10	Z-10
	1 hora	30 dias	1 hora	30 dias
$R_1 (\Omega.cm^2)$	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5
$R_2 (\Omega.cm^2)$	9,1E3	1,06E3	8,02E3	1,06E4
$R_3 (\Omega.cm^2)$	6,03E6	9,86E5	9,73E5	1,27E5
$R_4 (\Omega.cm^2)$	-	5E6	-	8,27E6
$C_1 (F)$	-	-	2,60E-9	-
$CPE_1 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	1,83E-7	7,48E-8	2,42E-7	4,12E-8
$n_1$	0,772	0,908	0,698	0,864
$CPE_2 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	9,24E-7	3,84E-7	1,43E-6	3,32E-7
$n_2$	0,940	0,734	0,887	0,648
$CPE_3 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	-	1,49E-6	-	1,18E-6
$n_3$	-	0,832	-	0,861
$\chi^2$	4,4E-3	6,6E-3	8,3E-3	3,4E-3

No caso do revestimento ZMM-5 (Figura 70) o circuito mais adaptado também foi o mesmo que o da selagem hidrotérmica para a curva de 1 hora [13, 17, 24, 34, 41, 46, 177]. Analogamente ao que se observou para a amostra Z-5, o par  $R_3$  e  $CPE_2$  descreve o fenômeno eletroquímico que se dá na camada de barreira. Camada, essa, agora transformada não em pseudoboemita, mas principalmente em  $ZrO_xF_y$ , conforme verificado por XPS, que foram capazes de reagir com as paredes e, em menor grau, com

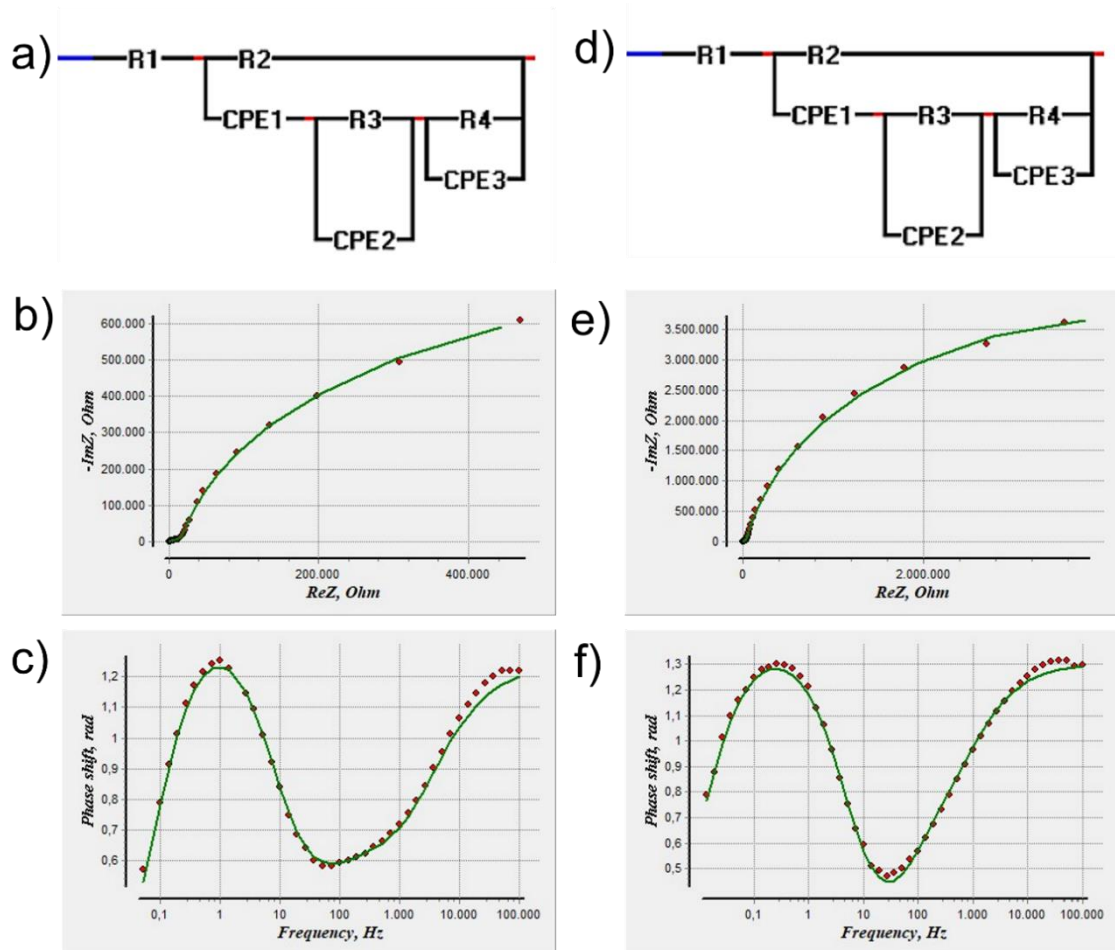
os fundos dos poros. O circuito que melhor se ajustou à curva de 30 dias da ZMM-5 apresentou mais uma resistência acoplada a um comportamento capacitivo, bem como já foi descrito para as amostras SH e Z-10 [180, 204]. Ainda que uma terceira constante de tempo não tenha ficado evidente neste caso, observou-se a mesma tendência de queda da constante em baixas frequências e concomitante aumento daquela em altas frequências.



**Figura 70** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMM-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

Os resultados indicam uma provável maior estabilidade dos produtos de conversão do sistema ZMM-5 em comparação aos obtidos no sistema Z-5, pois os primeiros parecem inibir a corrosão com maior eficiência ao longo do tempo de imersão em NaCl. Ademais, a presença desses produtos de conversão na região inferior nas camadas tratadas com a solução de Zr-Mo-Mn por 5 min, evidenciada por EDS de seção transversal, justifica sua maior resistência em baixas frequências, associada à camada de barreira ( $R_3$  para a curva de 1 hora e  $R_4$  para a de 30 dias).

Para a curva de 1 hora da amostra ZMM-10 (Figura 71), obteve-se o mesmo circuito equivalente ajustado para as curvas de 30 dias das amostras SH, Z-10 e ZMM-5 [180, 204]. Tal resultado pode corroborar o que foi encontrado por MEV e EDS da seção transversal, isto é, que o revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn que reagiu por mais tempo foi capaz de preencher mais a camada anódica, formando, em profundidade, um filme composto por 3 resistências – que se mantiveram até 30 dias. Esse processo se deu às custas de uma dissolução inicial mais intensa, o que explica a menor resistência da camada de barreira no início do ensaio, analogamente ao que foi observado para a amostra Z-10. Por outro lado, considerando as curvas de OCP, pode-se sugerir que a adição de Mo e Mn ao banho de Zr levou o revestimento a se depositar antes e, assim, a solução deixou de continuar o ataque ao filme, resultando em maiores módulos de impedância em relação à Z-10.



**Figura 71** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMM-10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

De acordo com a Tabela 19, em 30 dias de imersão em NaCl, a resistência total da ZMM-5 apresentou um decaimento de 2,96E6 ohms, sendo uma perda relacionada à



resistência da camada de barreira ( $R_3$ , que após 30 dias se tornou  $R_4$ ), já que aquela da camada mais externa e preenchida por  $ZrO_xF_y$  apresentou um aumento – foi de  $1,24E4$  ( $R_2$ ) para  $4,78E4$  ohms ( $2,02E4 + 2,76E4$  ohms:  $R_2 + R_3$ , após 30 dias). Já a condição ZMM-10 apresentou um incremento de resistência total de  $7,78E6$  ohms no mesmo período de imersão, o que pode ser interpretado como efeito de autorreparação ou autosselagem. Assim, pode-se inferir que a ZMM-10 tenha partido de uma condição mais favorável à autorreparação em comparação à Z-10, o que resultou na ausência de pites de maiores dimensões ao final do ensaio. No entanto, a soma de resistências da ZMM-5 foi a mais alta dentre as condições estudadas ao final de 30 dias.

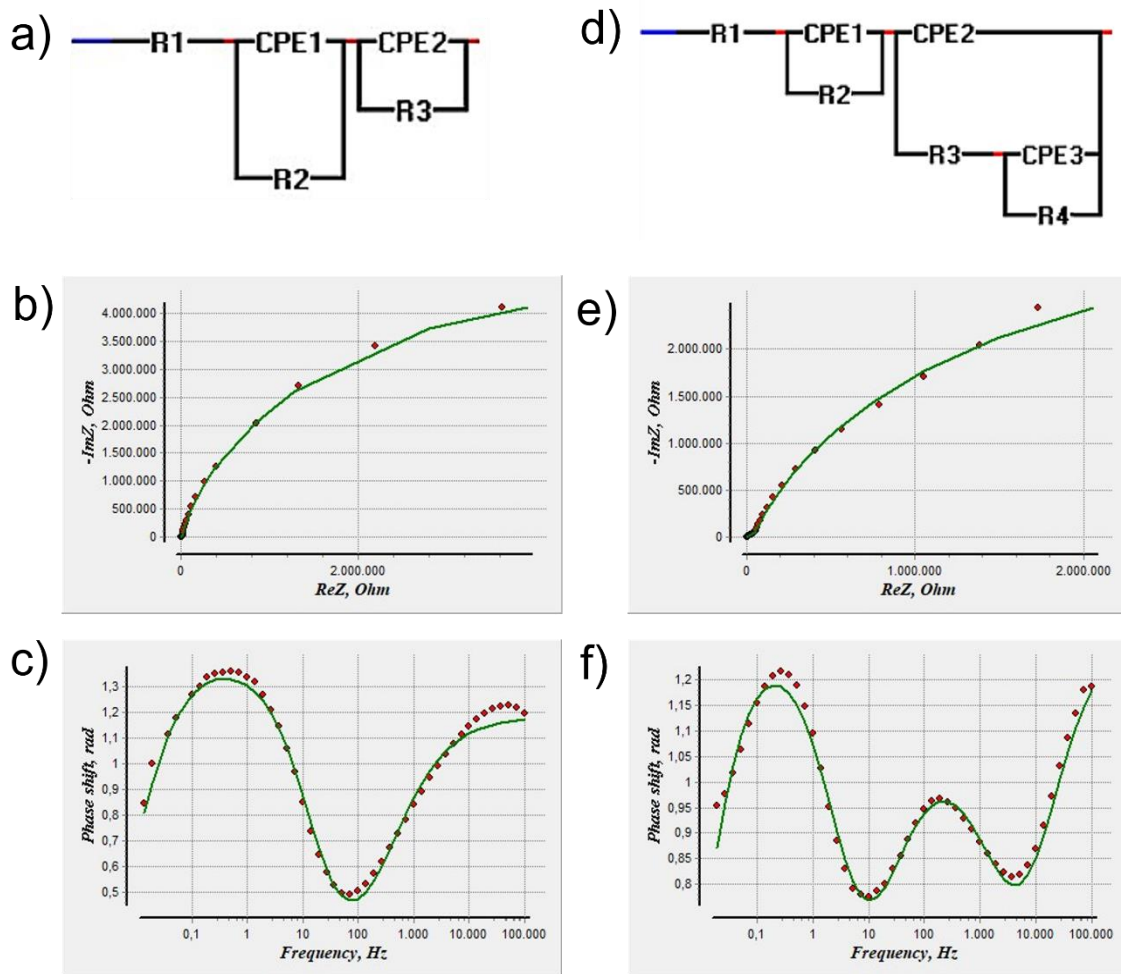
**Tabela 19** - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para o revestimento ZMM-5 e ZMM-10.

	ZMM-5	ZMM-5	ZMM-10	ZMM-10
	1 hora	30 dias	1 hora	30 dias
$R_1$ ( $\Omega.cm^2$ )	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5
$R_2$ ( $\Omega.cm^2$ )	1,24E4	2,02E4	5,35E3	2,19E4
$R_3$ ( $\Omega.cm^2$ )	2,05E7	2,76E4	1,53E4	1,73E4
$R_4$ ( $\Omega.cm^2$ )	-	1,75E7	1,47E6	9,23E6
$C_1$ (F)	1,92E-9	-	-	-
$CPE_1$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	3,54E-7	5,63E-8	1,05E-7	6,85E-8
$n_1$	0,681	0,834	0,791	0,827
$CPE_2$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	9,53E-7	3,55E-7	1,75E-6	2,76E-7
$n_2$	0,937	0,672	0,599	0,766
$CPE_3$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	-	9,76E-7	1,16E-6	1,13E-6
$n_3$	-	0,907	0,935	0,894
$\chi^2$	1,4E-3	1,7E-3	1,8E-3	1,7E-3

A última condição que apresentou resistência comparável ou ligeiramente superior à SH foi a ZMo-5. Ajustes para as curvas da ZMn-5 também foram realizados para comparação da influência de cada um desses reagentes no banho de  $H_2ZrF_6$ . Na Figura 72 e na Figura 73 é possível observar que os circuitos que melhor se adaptaram às curvas desses revestimentos foram os mesmos obtidos para o Z-5.

O comportamento da curva de 1 hora do ZMo-5 ficou muito próximo ao do Z-5; logo, cabe sugerir a hipótese da supressão do elemento capacitivo relativo às paredes dos

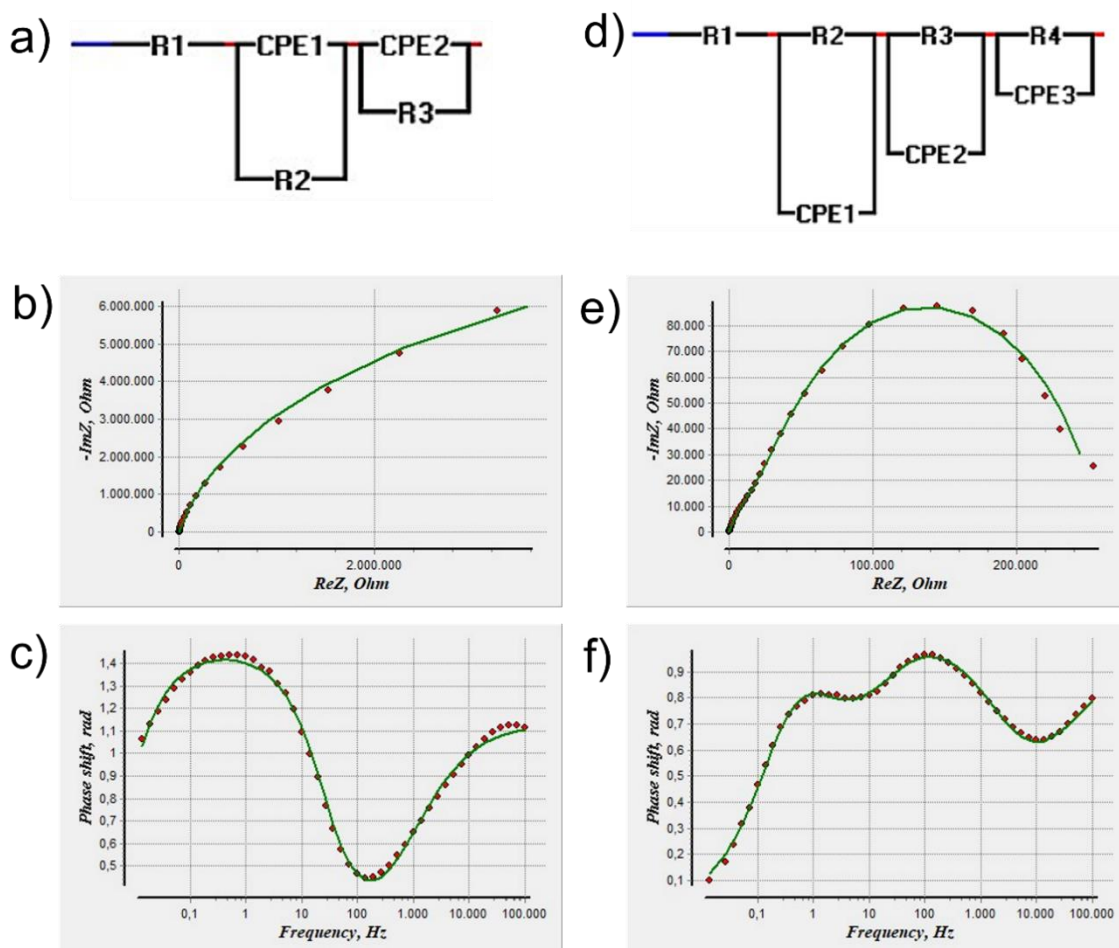
poros [55, 186, 189, 205], com um circuito contendo um par de  $R_2$  e  $CPE_1$  associados à camada mais externa, que pode ser associada fisicamente à região superior do revestimento, mais rica em óxido de Zr. Enquanto isso, a curva de 30 dias apresentou uma tendência análoga à do Z-5, porém mais evidente. Isto é, houve a formação de uma constante de tempo intermediária, ao passo que a constante de baixas frequências diminuiu.



**Figura 72** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMo-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

A constante de altas frequências no caso do ZMo-5 apresentou um decréscimo, ao contrário do que foi observado para o ZMM-5. O circuito equivalente da curva de 30 dias precisou de um par adicional R-CPE em paralelo para um melhor ajuste. Essas diferenças podem ter se apresentado devido à maior densificação e fragilização da camada de Zr-Mo. Além do incremento de óxido de Mo à camada, houve uma maior concentração de Zr tanto na região mais externa quanto na mais interna do filme, o que foi evidenciado por MEV e EDS. Novamente, conforme já sugerido nos subcapítulos anteriores, pode-se

inferir que a terceira constante de tempo esteja relacionada à formação de produto de corrosão dentro dos poros. Neste caso, as interações do eletrólito com o interior da camada podem ter sido facilitadas por sua maior densidade de trincas, que, conforme observado por MEV, atingiram profundidades bem próximas à interface metal-óxido.



**Figura 73** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento ZMn-5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

Embora tenha iniciado com uma curva muito semelhante às dos revestimentos Z-5, ZMM-5 e ZMo-5, o revestimento ZMn-5 apresentou uma perda de resistência vertiginosa ao longo dos 30 dias em NaCl, demonstrando uma instabilidade desses produtos de conversão sobre e dentro da camada anodizada. Mesmo com valores inferiores, seu comportamento eletroquímico foi descrito pelos mesmos circuitos equivalentes descritos para Z-5, tanto para a curva de 1 h [186, 205], quanto para a de 30 dias [41], com o incremento de uma constante de tempo, traduzida em um par R-CPE adicionado em série ao circuito, circuito muito semelhante ao descrito para a curva de 30 dias da ZMo-5. Os resultados apresentados na Tabela 20 apontam que a resistência total

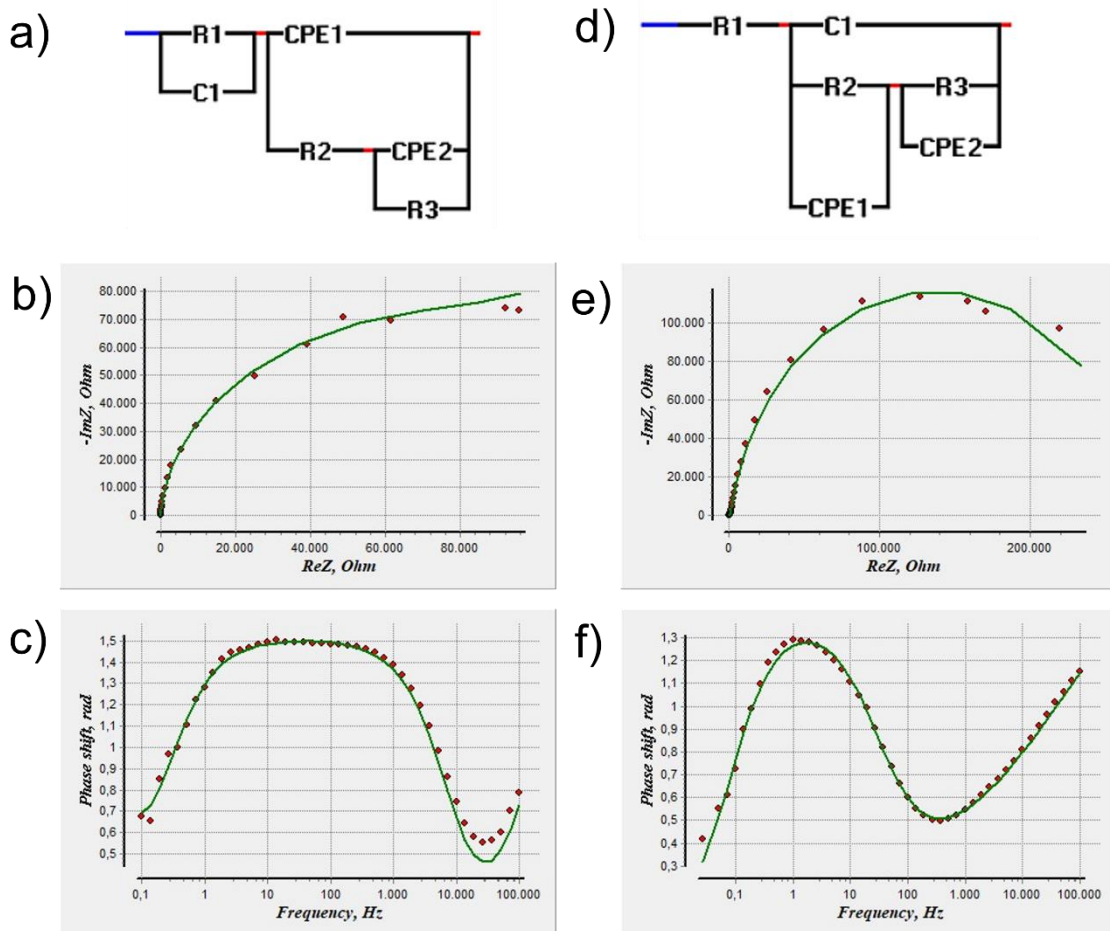
do filme ZMo-5 sofreu uma queda de 1,93E6 ohms, enquanto o ZMn-5 perdeu 1,66E7 ohms no período de 30 dias em NaCl 0,5 mol/L.

**Tabela 20** - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos ZMo-5 e ZMn-5.

	ZMo-5	ZMo-5	ZMn-5	ZMn-5
	1 hora	30 dias	1 hora	30 dias
$R_1 (\Omega.cm^2)$	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5
$R_2 (\Omega.cm^2)$	1,52E4	1,00E3	7,02E3	2,09E4
$R_3 (\Omega.cm^2)$	9,94E6	3,89E4	1,69E7	2,38E5
$R_4 (\Omega.cm^2)$	-	8,00E6	-	435,34
$CPE_1 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	2,02E-7	1,14E-7	2,99E-7	2,84E-6
$n_1$	0,751	0,821	0,718	0,697
$CPE_2 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	1,15E-6	7,14E-7	1,19E-6	4,37E-6
$n_2$	0,897	0,738	0,927	0,797
$CPE_3 (\Omega^{-1}cm^{-2} s^n)$	-	1,52E-6	-	1,29E-6
$n_3$	-	0,843	-	0,624
$\chi^2$	2,4E-3	1,8E-3	1,0E-3	2,6E-3

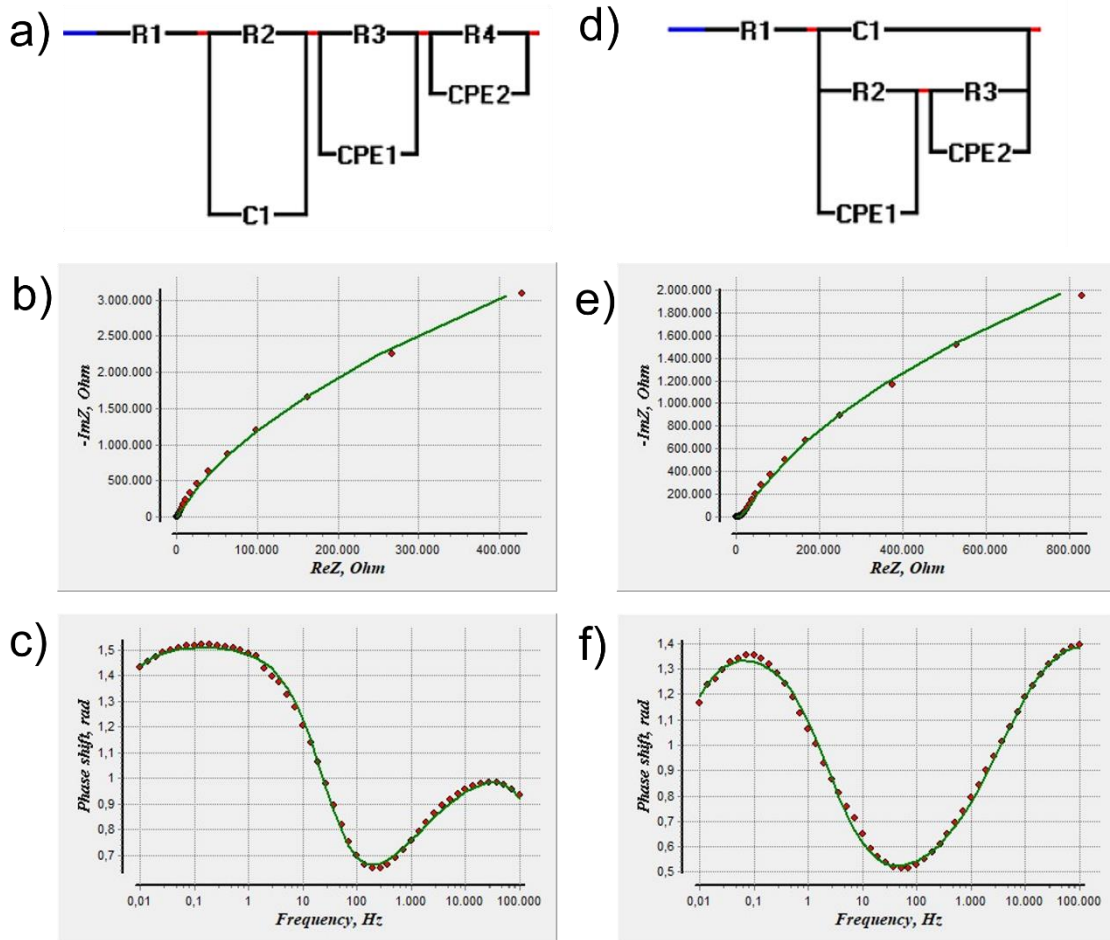
Curvas de 1 hora e 30 dias das amostras C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 também foram ajustadas a circuitos equivalentes, apresentados respectivamente na Figura 74, Figura 75 e Figura 76. O circuito obtido para a curva de 1 hora do revestimento C-SS foi o mesmo do SS, ou seja, com um par resistor-capacitor ( $R_1-C_1$ ) descrevendo o comportamento do eletrólito reagindo com as aberturas dos poros, em série com o par  $R_2-CPE_1$ , associado às paredes dos poros preenchidas por eletrólito, e outro associado à camada de barreira ( $R_3-CPE_2$ ). Já o circuito da curva de 30 dias ficou igual àquele já descrito para camadas parcialmente seladas, o que está de acordo com o que foi discutido no subcapítulo de EIE. Esse aumento do módulo de impedância e do comportamento capacitivo, evidenciado pelo aumento do ângulo de fase da segunda constante de tempo, que já estava presente desde 1 hora, é característico do processo de autosselagem que ocorre dentro dos poros da camada anodizada [46, 53, 180]. O deslocamento da constante de tempo à direita do diagrama, em frequências mais altas, em direção às frequências intermediárias, resultou em uma curva característica de uma camada selada ou

parcialmente selada. Portanto, o circuito contém um capacitor associado às paredes dos poros, em paralelo com duas resistências e seus respectivos comportamentos capacitivos, sendo  $R_2$ - $CPE_1$  atribuído ao produto formado no interior dos poros que foi capaz de preenchê-los parcialmente e  $R_3$ - $CPE_2$  à camada de barreira.



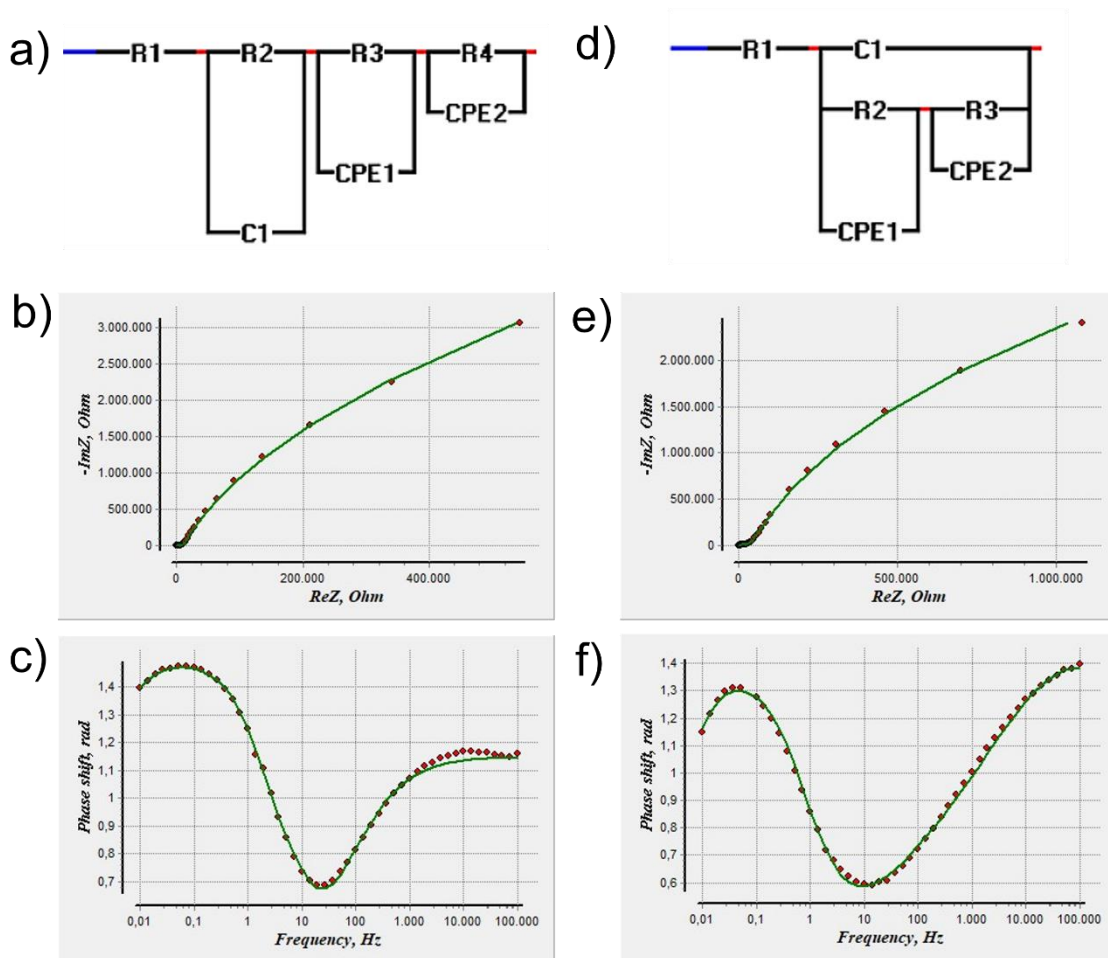
**Figura 74** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-SS após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

Os revestimentos C-ZMM5 e C-ZMM10 tiveram suas curvas de 1 hora ajustadas ao mesmo circuito, análogo àquele descrito para as curvas de 30 dias da Z-5 e da ZMn-5 [41]: em série com a resistência do eletrólito, 3 pares de resistência-comportamento capacitivo. O mais próximo à porção externa do filme ( $R_2$ - $C_1$ ), que descreve o comportamento em mais altas frequências, apresentou um capacitor em paralelo a uma baixa resistência, que pode ser relacionado ao comportamento eletroquímico das esferas adsorvidas na superfície. O segundo ( $R_3$ - $CPE_1$ ) pode ser associado aos poros preenchidos com produtos de conversão, enquanto o terceiro ( $R_4$ - $CPE_2$ ) se atribui à camada de barreira.



**Figura 75** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-ZMM5 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

As curvas de 30 dias foram ajustadas ao circuito que mais frequentemente descreve camadas seladas ou parcialmente seladas, com um valor ligeiramente maior para a resistência do eletrólito. Essa alteração indica a ocorrência de fenômenos físico-químicos entre as espécies contidas na camada de conversão mais superficial desses revestimentos e os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , o que dificultou a passagem de corrente para dentro dos poros. Foi um comportamento diferente do observado nas curvas dos revestimentos ZMM-5 e ZMM-10, cuja resistência do eletrólito não apresentou variação ao longo do tempo de imersão. Micrografias e análises de EDS pós-imersão são apresentadas no subcapítulo 5.5 para elucidar essa hipótese. Porém, essas resistências seguem sendo negligenciáveis se comparadas à grandeza das demais resistências dos circuitos, sobretudo das associadas à camada de barreira.



**Figura 76** - Proposição de circuitos elétricos equivalentes para as curvas de EIE do revestimento C-ZMM10 após 1 hora (a-c) e 30 dias (d-f) em NaCl 0,5 mol/L.

Conforme demonstram os valores da Tabela 21, a perda total de resistência da camada anodizada da liga Clad-AA2024-T3 não selada, C-SS, foi de duas ordens de grandeza, ao passo que os revestimentos C-ZMM5 e C-ZMM10 se mantiveram com resistências na faixa dos  $10^7$  ohms. Embora tenham apresentado quedas na resistência associada à camada de barreira, as camadas C-ZMM5 e C-ZMM10 apresentaram aumentos nos valores de resistência em frequências intermediárias e altas. Considerando que no tempo de 1 hora de imersão os pares  $R_2-C_1$  e  $R_3-CPE_1$  estavam associados respectivamente aos precipitados esféricos e ao revestimento preenchendo os poros, após 30 dias esses dois comportamentos passaram a ser descritos pelo par  $R_2-CPE_1$  em paralelo com  $C_1$ , ou seja, houve a supressão da resistência associada às esferas, o que indica que possivelmente houve alguma degradação desses precipitados durante a imersão. Logo, a soma das resistências  $R_2$  e  $R_3$  do circuito de 1 hora pode ser comparada à  $R_2$  daquele de 30 dias. Para ambos os revestimentos houve um incremento de uma ordem de grandeza de  $R_2+R_3$  a  $R_2$ , o que sugere um comportamento de autosselagem.

**Tabela 21** - Valores atribuídos a cada elemento do circuito elétrico equivalente para os revestimentos C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10.

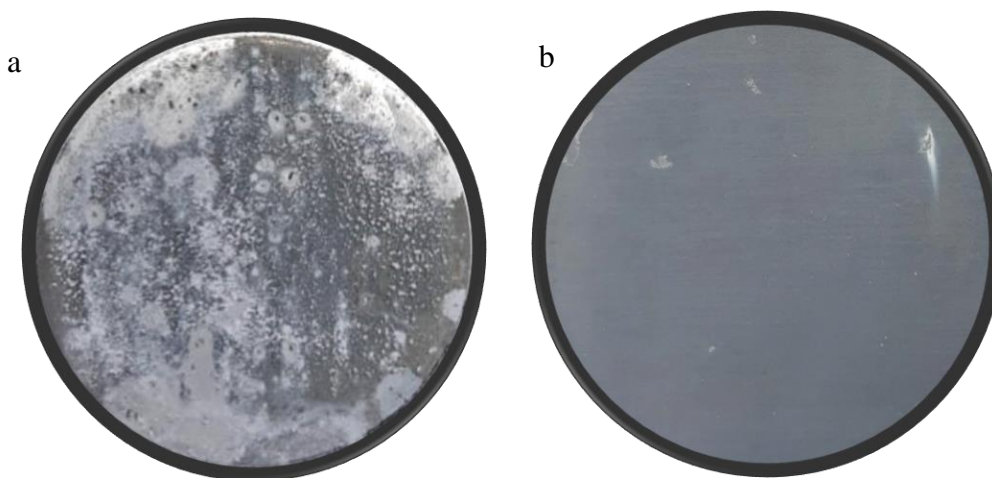
	C-SS 1 hora	C-SS 30 dias	C-ZMM5 1 hora	C-ZMM5 30 dias	C- ZMM10 1 hora	C- ZMM10 30 dias
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	6,44	1E-5	1E-5	6,31	1E-5	6,01
$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1,50E5	1,35E3	101,22	1,83E4	2,95E3	4,63E4
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1,01E7	2,73E5	1,34E3	1,02E7	8,01E3	1,05E7
$R_4 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	-	-	3,56E7	-	2,917E7	-
$C_1 (F)$	1,91E-7	1,53E-8	8,37E-7	1,82E-8	1,33E-5	1,80E-8
$CPE_1 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{ s}^n)$	5,06E-6	1,81E-5	1,35E-5	1,00E-5	1,84E-6	3,02E-6
$n_1$	0,961	0,458	0,589	0,379	0,726	0,488
$CPE_2 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{ s}^n)$	3,32E-5	6,43E-6	4,69E-6	5,36E-6	4,52E-6	4,42E-6
$n_2$	0,985	0,898	0,969	0,898	0,959	0,907
$CPE_3 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{ s}^n)$	-	-	-	-	-	-
$n_3$	-	-	-	-	-	-
$\chi^2$	1,3E-2	1,2E-3	4,0E-4	1,5E-3	1,1E-3	7,6E-4



#### 5.4. Comparação macroscópica da resistência à corrosão após imersão em NaCl

As superfícies das amostras imersas em NaCl 0,5 mol/L durante 30 dias são apresentadas na Figura 77 e na Figura 78. Conforme já era esperado pela análise do comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3 anodizada sem selagem, que mostrara resistência decrescente (Figura 61), a superfície exposta à solução de NaCl apresentou corrosão severa (Figura 77 - SS). Os pites não são facilmente identificáveis pois foram cobertos por uma grande quantidade de produto de corrosão.

A selagem hidrotérmica foi capaz de fornecer resistência à corrosão a ponto de apresentar apenas um pite de maiores dimensões, de onde sai produto de corrosão. Este resultado visual corrobora os resultados eletroquímicos que caracterizaram uma camada anódica devidamente selada – com duas constantes de tempo e elevado módulo de impedância em baixas frequências. Mesmo que tenha perdido resistência em médias e altas frequências, este sistema manteve alta resistência em baixas frequências ao longo dos 30 dias de imersão, o que é capaz de explicar sua superfície pouco atacada.



**Figura 77** – Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada sem selagem (a) e selada hidrotérmicamente (b), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

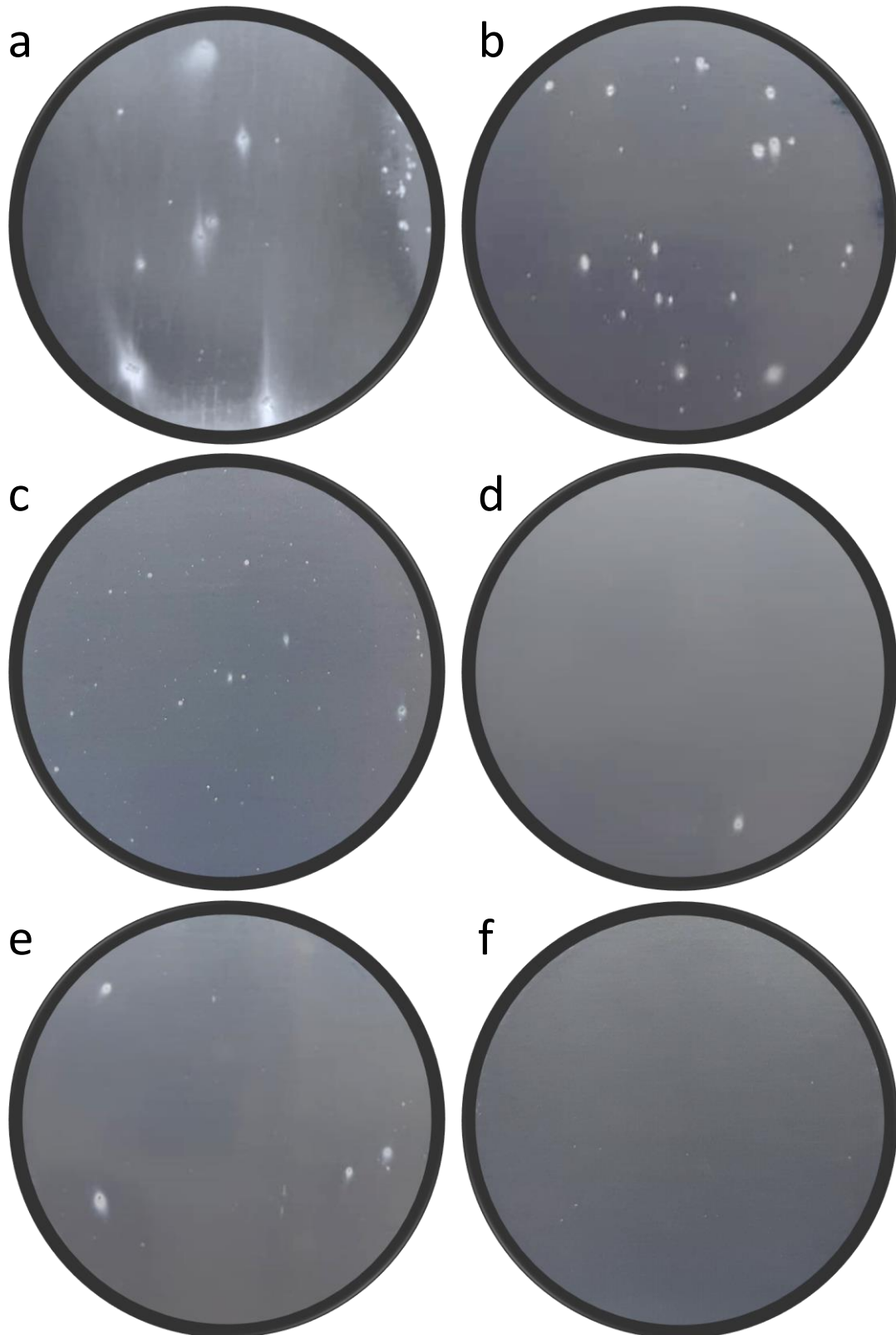
A Figura 78 traz as imagens das superfícies anodizadas cobertas pelos diferentes revestimentos de conversão. A superfície da amostra Z-2 apresentou maiores pites e em maior quantidade em comparação àquela da amostra SH, o que já era esperado considerando os resultados de EIE, nos quais se observou menor resistência em baixas frequências com o passar do tempo de imersão para a condição Z-2. A adição dos ânions de Mo e Mn ao banho de conversão de Zr, conforme havia sido observado pela impedância eletroquímica, parece realmente ter aumentado a resistência à corrosão da

liga AA2024-T3 anodizada, visto que os pites observados na superfície da amostra ZMM-2 têm menores dimensões comparados aos da condição Z-2, que apresentaram maior quantidade de produto de corrosão ao redor dos pites maiores.

Por outro lado, o aumento do tempo de imersão na solução de conversão de Zr, de 2 para 5 min, provocou um aumento aparentemente mais significativo na resistência à corrosão que a adição de Mo e Mn mantendo os 2 min de imersão, uma vez que a superfície da Z-5 apresentou pites em dimensões ainda menores que os da ZMM-2, por mais que, em quantidade, não tenham diminuído significativamente. Tal constatação está de acordo com os resultados de resistência da camada de barreira, pelos quais é possível observar uma maior resistência ao final de 30 dias para o sistema Z-5 comparado ao ZMM-2.

Já para a condição ZMM-5, cujos resultados eletroquímicos foram considerados os mais satisfatórios em termos de resistência da camada de barreira, observou-se uma superfície com um pite de dimensões maiores que os observados na amostra Z-5, porém nenhum outro visível a olho nu. Considerando as dimensões do pite e a mudança de comportamento das curvas de impedância após 3 dias em NaCl, pode-se sugerir que o pite foi formado após esse tempo de imersão, possivelmente repassivando e voltando a ficar ativo após 14 dias e, novamente, após 30 dias.

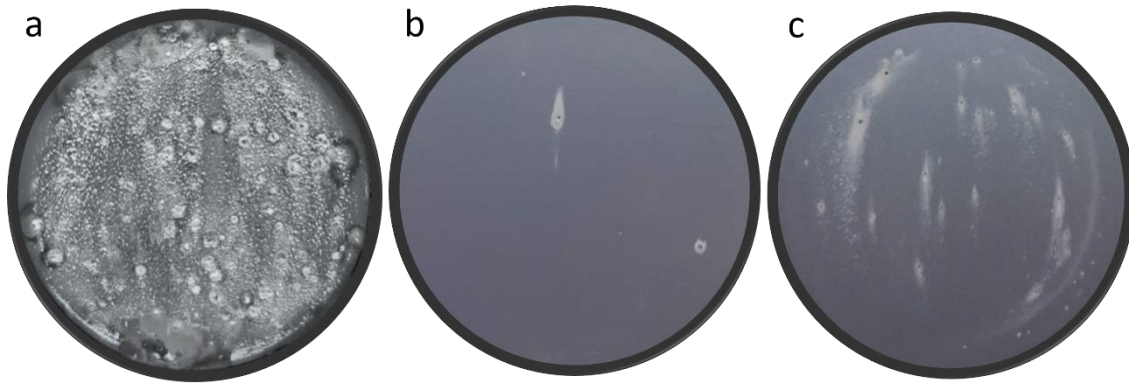
Para o sistema Z-10 foram observados 4 pites maiores e alguns menores, indicando que o aumento do tempo de imersão foi menos influente na resistência à corrosão da camada anodizada que a adição dos ânions de Mo e Mn. Essa constatação fortalece a hipótese pensada a partir da análise dos resultados de EIE. Já a condição ZMM-10 foi a mais resistente até 30 dias, além de não ter apresentado a redução e desmembramento da constante de tempo em baixas frequências, como ocorreu com a ZMM-5. Esse fato pode explicar a presença de apenas poucos pites e de dimensões ínfimas comparados aos presentes nas superfícies das demais amostras.



**Figura 78** - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão Z-2 (a), ZMM-2 (b), Z-5 (c), ZMM-5 (d), Z-10 (e) e ZMM-10 (f), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

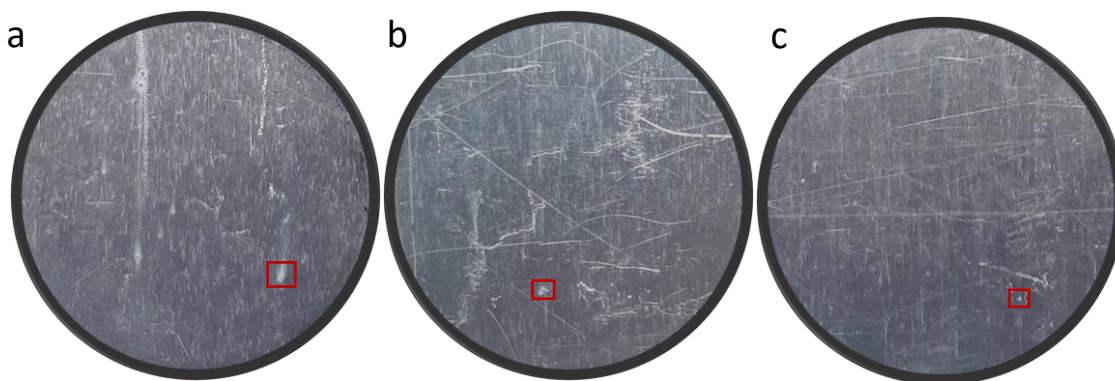
Todas as amostras anodizadas em TSA e revestidas com camadas de conversão parecem ter apresentado maior resistência à corrosão por pites em relação à anodização em TSA com incorporação de molibdatos, estudada por García-Rubio et al. [142], cujos resultados são descritos na seção I de Anexos deste trabalho, à exceção da Z-2, que apresentou pites com diâmetros maiores. Além disso, pode-se considerar que os sistemas ZMM-5 e ZMM-10 apresentaram resistência à corrosão por pites equivalente ou maior que a observada para amostras anodizadas em TSA seladas com nitrato de cério e maior que aquela verificada para a selagem com cromato de sódio, uma vez que estas apresentaram a mesma ou maior quantidade de pites para áreas menores e após um menor tempo de exposição a uma solução de NaCl 3,5% (336 h) [42]. Ainda, em relação à liga AA7075 anodizada em TSA e pós-tratada com  $H_2ZrF_6$  nas mesmas condições utilizadas neste estudo para o sistema Z-2, pode-se observar uma quantidade menor de pites nesta última, embora o diâmetro dos pites pareça ser maior que os observados na superfície da AA7075; considerando as demais condições, tanto quando se aumenta o tempo de imersão, quanto quando se adiciona íons Mo e Mn no banho de conversão, a resistência à corrosão verificada para as amostras deste estudo se mostrou maior em relação às amostras da liga AA7075 [129].

Na Figura 79 são apresentadas imagens das áreas das amostras com revestimentos de Mo-Mn, Zr-Mo e Zr-Mn após o ensaio de imersão em NaCl 0,5 mol/L. Observou-se que a solução de conversão sem  $H_2ZrF_6$ , isto é, MM-5, conforme as curvas de impedância já demonstravam, não foi capaz de aumentar a resistência à corrosão da amostra sem selagem, o que resultou em uma superfície igualmente corroída ao final dos 30 dias de ensaio. Por outro lado, o revestimento que combinou o ácido hexafluorozircônico ao molibdato de sódio (ZMo-5) apresentou uma superfície consideravelmente mais protegida, com apenas 2 pites de dimensões maiores. Esse resultado está coerente com aqueles de impedância e com os circuitos equivalentes, que, apesar de terem apresentado valores inferiores, indicaram uma perda de resistência comparável àquela observada para a ZMM-5 em 30 dias.



**Figura 79** - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão MM-5 (a), ZMo-5 (b) e ZMn-5 (c), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

As amostras da liga Clad-AA2024-T3 foram anodizadas e pós-tratadas na condição em que foram recebidas, isto é, com quantidades consideráveis de defeitos superficiais, sendo sua maioria riscos cuja profundidade não seria atingida com lixas de granulometria fina. Assim, para garantir a preservação da camada de clad, nenhum processo mecânico de preparação foi realizado, o que resultou em áreas significativamente defeituosas e dificultou a identificação dos pites ao final do ensaio de imersão. A Figura 80 traz as superfícies fotografadas após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L, enquanto na Figura 81 consta a imagem da superfície da C-ZMM5 antes do ensaio para comparação, visto que foi a amostra com defeitos mais evidentes.



**Figura 80** - Imagens das superfícies da liga AA2024-T3 anodizada e pós-tratada com revestimentos de conversão C-SS (a), C-ZMM5 (b) e C-ZMM10 (c), após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L. As regiões destacadas foram analisadas por MEV e EDS.

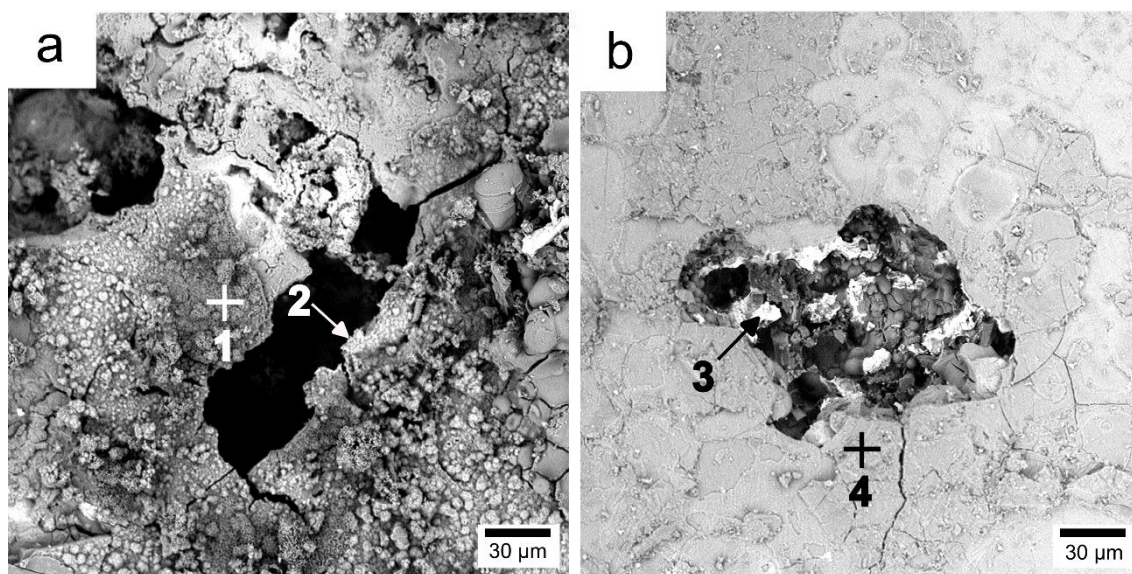


**Figura 81** – Superfície da amostra C-ZMM5 antes do ensaio de imersão em NaCl.

A superfície da amostra C-SS apresentou pites mais facilmente identificáveis, enquanto as das amostras C-ZMM5 e C-ZMM10 a olho nu não apresentaram nenhum pite característico, com presença de produto de corrosão. Nota-se que os defeitos visíveis na superfície da amostra C-ZMM5 já estavam presentes antes do ensaio. Esses defeitos podem ter prejudicado a resistência à corrosão da camada e pites menores podem ter se formado especialmente nessas regiões, portanto pontos foram escolhidos nas superfícies das amostras C-ZMM5 e C-ZMM10 para serem analisados por MEV/EDS. Para complementar a avaliação do desempenho anticorrosivo dessas amostras, ensaios de corrosão acelerada em câmara de névoa salina foram realizados, cujos resultados são apresentados na seção II de Anexos.

### 5.5. MEV e EDS após ensaio de imersão em NaCl

Amostras que passaram 30 dias imersas em solução de NaCl foram analisadas por MEV e EDS para auxiliar na elucidação das mudanças morfológicas e químicas que ocorreram após as reações descritas pelas curvas de OCP e de EIE. As micrografias da Figura 82 mostram pites presentes nas superfícies das amostras SS e SH e as composições químicas de cada ponto indicado na figura são apresentadas na Tabela 22.



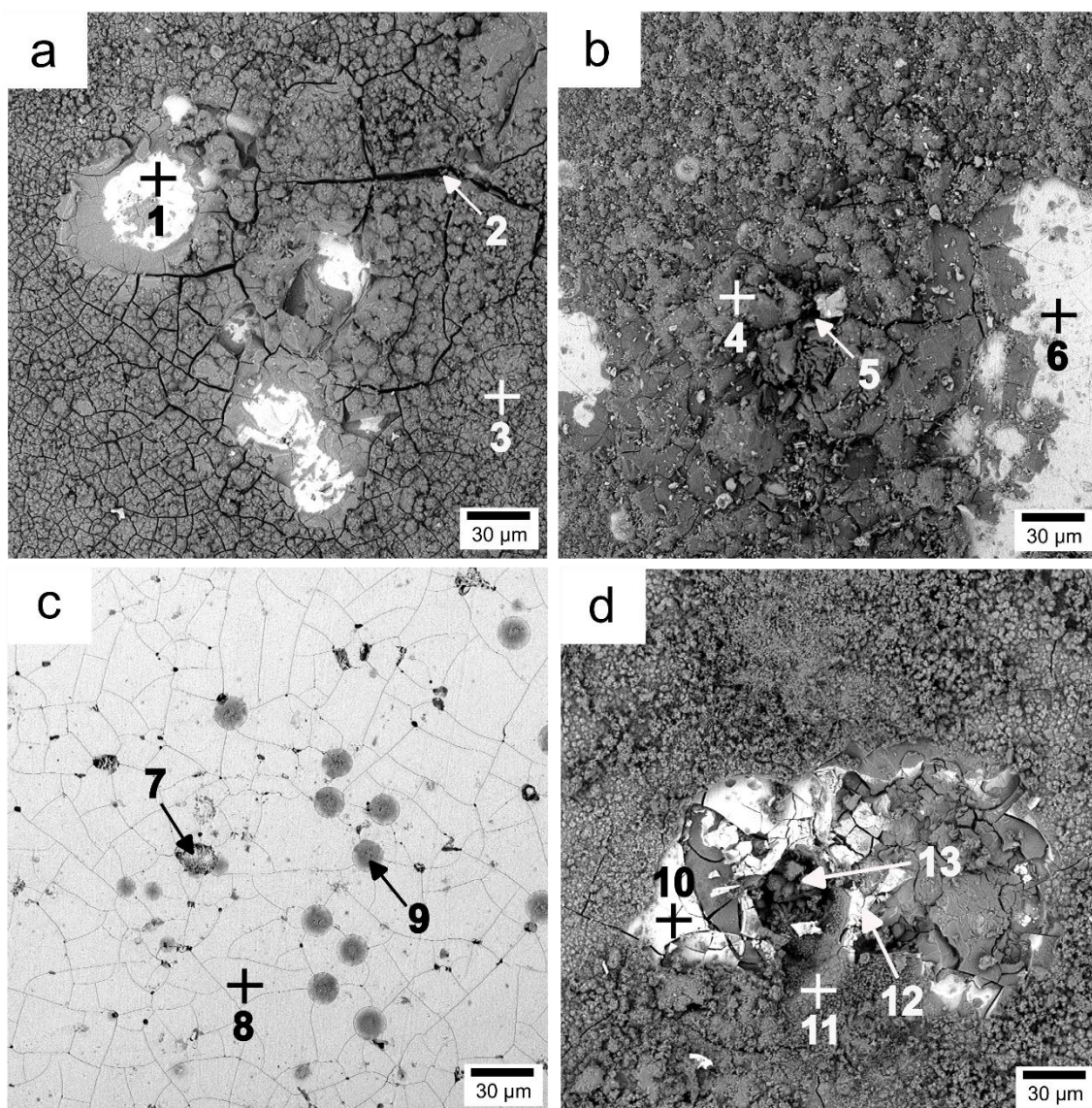
**Figura 82** - Micrografias de MEV da liga AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a) e com selagem hidrotérmica (b) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

**Tabela 22** - Composição química percentual em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 82.

Ponto	O	Al	S	Cu
1	60,36	37,67	-	1,97
2	52,04	33,53	-	14,44
3	27,58	14,31	-	58,11
4	60,41	39,59	-	-

Observou-se a presença de precipitados de Cu tanto na amostra SS quanto na SH, o que pode ter atuado como catalisador do processo corrosivo durante o período de imersão. Ainda que os precipitados sejam em grande medida consumidos durante a anodização, muitos deles são oxidados e permanecem presentes na camada formada, o que já havia sido mostrado em algumas micrografias e resultados de EDS das amostras antes da imersão em NaCl (Figura 40 – Tabela 6, Figura 42 – Tabela 7). Os maiores pites dessas duas amostras não apresentaram produto de corrosão suficiente para preencher o orifício, conforme fica evidente na Figura 82. A Figura 83 traz as micrografias dos

revestimentos que apresentaram resultados de resistência à corrosão superiores após 30 dias em solução de NaCl, cujos resultados de EDS constam na Tabela 23.

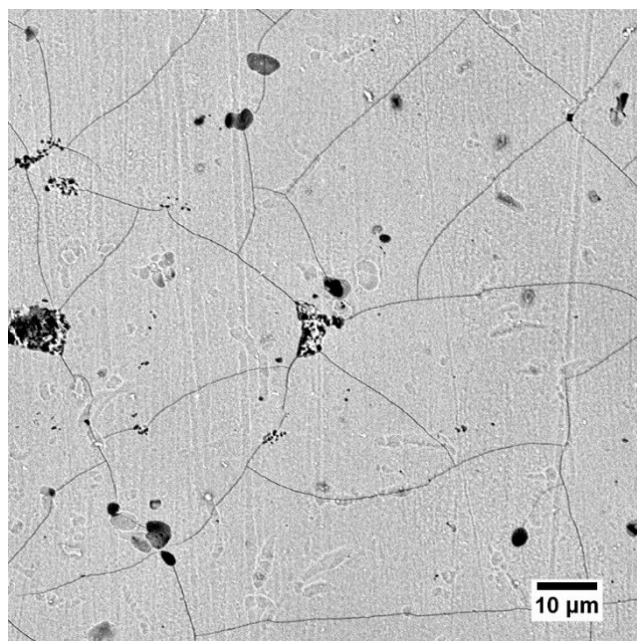


**Figura 83** - Micrografias de MEV da dos revestimentos Z-10 (a), ZMM-5 (b), ZMM-10 (c) e ZMo-5 (d) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

A amostra Z-10 apresentou pites cobertos por produto de corrosão – um óxido mais escuro e quebradiço (Figura 83 – a). O teor de Zr verificado no ponto 1, sobre o precipitado branco, foi mais de duas vezes o valor encontrado nos pontos 2 e 3, respectivamente em uma região onde o revestimento se abriu em razão da corrosão localizada e sobre o produto de corrosão. A quantidade proporcional de Zr sobre o precipitado branco diminuiu em relação àquele encontrado sobre o revestimento em uma região livre de precipitados antes da imersão em NaCl (Figura 42 – Tabela 7). Porém, uma análise da região sem pites dessa amostra (Figura 84) apresentou uma proporção de



Zr superior à detectada na região antes da imersão, passando de 26,65% a 36,50%. Enquanto isso, o teor de Al decaiu de 23,33% a 15,92%, indicando uma maior resistência do revestimento de conversão de Zr em comparação à alumina em solução com cloretos.



**Figura 84** – Região livre de pites de maiores dimensões e produto de corrosão do revestimento Z-10, após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

**Tabela 23** – Composição química em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 83 e Figura 84.

Ponto	O	Al	S	Zr	F	Mo	Na	Si	Cu	Cl
1	49,20	25,14	1,08	20,15	0,92	-	-	-	-	3,51
2	57,39	28,45	-	9,88	1,13	-	-	-	-	3,15
3	51,26	33,05	0,83	9,12	1,09	-	-	-	-	4,66
4	52,60	25,95	-	16,27	1,62	1,82	-	-	-	1,73
5	51,49	24,95	-	9,96	1,68	-	-	-	8,93	2,99
6	44,43	19,36	-	31,54	3,33	-	-	-	-	1,34
7	54,15	6,98	-	52,18	2,98	-	-	0,68	-	-
8	36,50	9,95	-	50,24	3,30	-	-	-	-	-
9	38,64	7,95	-	48,38	3,33	-	-	1,71	-	-
10	48,38	13,14	-	34,66	-	2,55	1,28	-	-	-
11	58,75	40,17	-	-	-	-	1,08	-	-	-
12	42,97	16,74	-	27,72	-	4,28	-	0,73	7,56	-
13	53,11	44,05	-	2,84	-	-	-	-	-	-
Região Z-10	41,00	15,92	-	36,50	5,89	-	0,69	-	-	-

No ponto 4, sobre o produto de corrosão oriundo de um pite da amostra ZMM-5 (Figura 83 – b), detectou-se uma quantidade alta de Zr, embora inferior àquela verificada antes da imersão em NaCl. Além disso, nesse ponto apenas 1,82% de Mo foi verificado, aproximadamente 1/3 do valor presente na amostra antes do ensaio. Já no ponto 5, na cavidade com menor quantidade de produto de corrosão, verificou-se a presença de Cu, o que indica que aquela era uma região com maior diferença de potencial, portanto mais suscetível à ocorrência de pites. Por outro lado, no ponto 6, sobre uma área do revestimento sem produto de corrosão, 31,54% de Zr foi detectado, um valor superior àquele de uma região análoga analisada anteriormente à imersão na solução salina, de 26,45% (ponto 7 da Figura 43 – b, Tabela 8). A presença de Mn não foi detectada.

Diferente dos demais, o revestimento ZMM-10 não apresentou pites de maiores dimensões e facilmente identificáveis. Tampouco apresentou destacamento após o período de imersão em NaCl, o que já foi descrito na literatura para camadas trincadas formadas sobre a liga AA2024-T3 anodizada [37]. O ponto 7, sobre uma cavidade – o que já era observado na superfície desse revestimento previamente à exposição ao NaCl – apresentou um teor de Zr superior àquele de um ponto análogo antes do ensaio (Figura 43 – c, Tabela 8). Na região do revestimento sem precipitados (ponto 8) a quantidade de Zr detectada, de 50,24%, ficou superior à do ponto equivalente na amostra pré-exposição, de 43,20%.

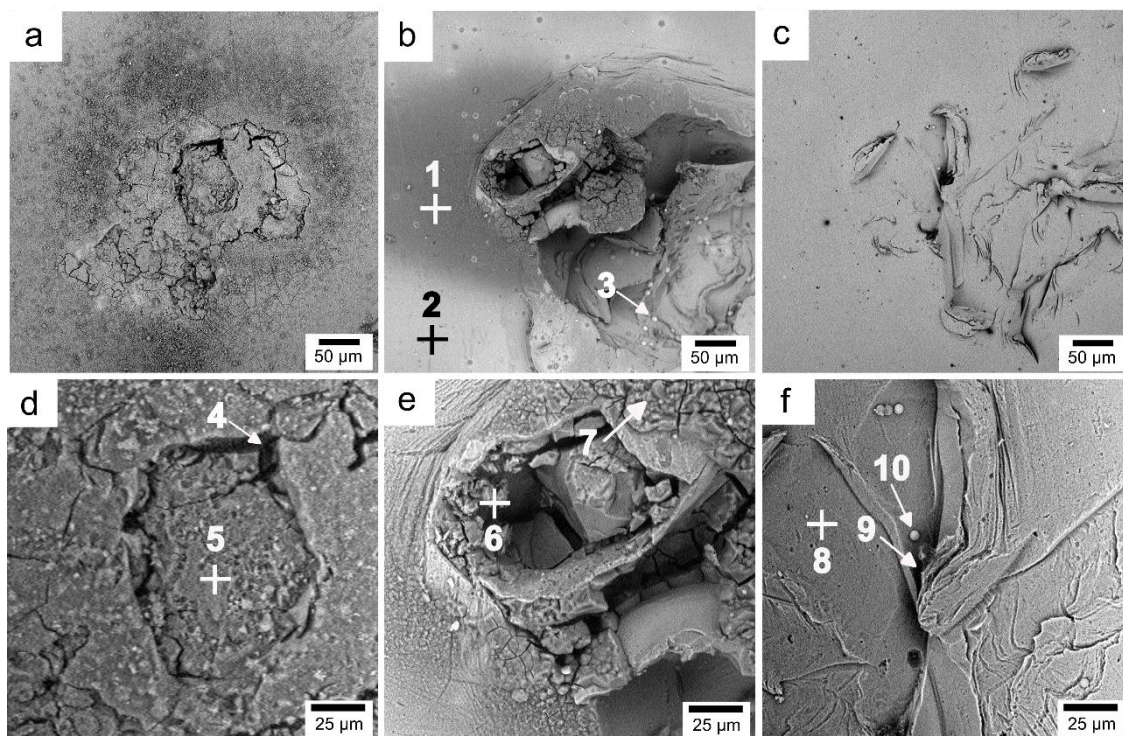
O aumento na proporção de Zr no revestimento ZMM-10 se deve provavelmente à ausência de Mo, que antes estava presente em quantidades de 3,17% a 7,84%, e Mn, cujos teores antes iam de 3,02% a 11,46% (sendo o maior teor aquele detectado nos precipitados esféricos). Além disso, assim como a amostra ZMM-5, as concentrações mássicas de F passaram de 7,81% a 3,30% nas regiões sem precipitados e de 17,33% a 3,33% nos precipitados esféricos. Logo, os compostos mais estáveis parecem ter sido óxidos de Zr com alguma quantidade de F, enquanto aqueles de Mo e Mn se degradaram durante o período de imersão em NaCl, tanto no revestimento ZMM-5 quanto no ZMM-10. Considerando que as amostras Z-10 e ZMM-10 possivelmente apresentaram comportamento de autorreparação ou autosselagem quando expostas a NaCl, esse aumento proporcional de Zr observado para ambas as amostras após 30 dias de imersão pode indicar que os compostos  $ZrO_xF_y$  tenham sido os responsáveis por esse fenômeno.

Sekularac, Kovac e Milosev [105] reportaram a saída do F do revestimento de conversão à base de  $H_2ZrF_6$ , sugerindo que os compostos fluoretados – no caso do estudo,  $ZrF_4$  e  $ZrO_xF_y$  – transformaram-se em  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ : a concentração atômica de F passou de aproximadamente 7,5% a 1% em 5 dias de imersão, enquanto a de Zr foi de 13,8% a 11,6%. [105]. Os percentuais em concentração atômica de F do revestimento ZMM-10 antes e depois da imersão em NaCl num ponto análogo do revestimento (livre de precipitados) passou de 12,35% a 5,32%, possivelmente, portanto, apresentando um fenômeno análogo ao descrito pelos autores do estudo citado. Enquanto isso, a proporção de F do Z-10 passou de 7,37% a 8,57%, ou seja, não apresentou a tendência descrita pelos autores. Visando comparação válida, fez-se necessário avaliar os percentuais detectados em concentração atômica de Zr, que foram: de 9,03% (antes) a 11,17% (depois) para Z-10 e de 14,22% (antes) a 16,85% (depois) para ZMM-10. Assim, em termos das concentrações de Zr, o trabalho citado apresentou tendência contrária à demonstrada para ambos os revestimentos Z-10 e ZMM-10, que foi de aumento.

Uma perda considerável de Mo foi observada após imersão em NaCl para o revestimento ZMo-5. Se antes apresentava teores de Mo muito próximos aos de Zr (ao redor de 30% em massa), após 30 dias de ensaio esse revestimento passou a apresentar no máximo 4,28% de Mo. Enquanto isso, os teores de Zr se mantiveram próximos aos de antes do ensaio, exceto no ponto sobre o pite (ponto 13) no qual somente 2,84% de Zr foi detectado. Visto que não houve o aumento proporcional de Zr (observado para as amostras ZMM-5 e ZMM-10), compensando a ausência ou menor quantidade de Mo após 30 dias de imersão em NaCl, faz sentido que esse revestimento tenha apresentado menor resistência à corrosão comparado aos dois de Zr-Mo-Mn.

Os revestimentos C-ZMM5 e C-ZMM10 apresentaram superfícies com defeitos difíceis de distinguir de pites. As regiões com os defeitos que mais se assemelhavam a pites foram cortadas e analisadas por MEV; os resultados se encontram na Figura 85. A composição química analisada por EDS dos pontos indicados nas micrografias consta na Tabela 24. Na amostra C-ZMM5 havia um pite de proporções comparáveis àquele da C-SS, o que foi inferido pela menor quantidade de Zr e Mo e principalmente pela presença de Cl (ponto 6, Figura 85 - e). Já a região analisada da amostra C-ZMM10 parece ter apresentado defeitos superficiais, e não pites. Na micrografia a 5 kV (Figura 85 - c) havia uma região escurecida que poderia ser um orifício, porém na análise realizada a 15 kV se

elucidou a topografia da superfície, mostrando que se tratava de um defeito em mais alto relevo.



**Figura 85** - Micrografias de MEV a 5 kV (a-c) e a 15 kV (d-f) da liga Clad-AA2024-T3 anodizada em TSA sem selagem (a, d) e tratada com revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn durante 5 (b, e) e 10 min (c, f) após 30 dias de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

**Tabela 24** - Composição química em massa dos pontos indicados nas micrografias de MEV de topo da Figura 85.

Ponto	O	Al	S	Zr	F	Mo	Mn	K	Na	Cl
1	55,98	33,29	-	-	0,95	5,57	-	-	-	4,22
2	47,47	32,17	-	8,40	0,57	11,38	-	-	-	-
3	47,76	32,61	-	7,02	1,09	10,01	-	-	-	1,51
4	58,77	38,95	1,02	-	-	-	-	-	-	1,25
5	59,02	37,08	0,83	-	-	-	-	-	-	3,07
6	47,56	36,94	-	4,94	-	5,89	-	-	-	4,67
7	44,79	34,05	-	6,61	0,62	9,82	-	-	-	4,11
8	45,94	27,87	-	13,83	0,75	11,60	-	-	-	-
9	46,81	26,81	-	13,45	0,66	12,27	-	-	-	-
10	45,89	22,01	-	18,89	0,73	12,48	-	-	-	-

As superfícies das amostras C-SS e C-ZMM5 apresentaram regiões escurecidas ao redor dos pites. Na região escura da C-ZMM5 foi detectado somente Mo e não Zr, ao passo que na região clara se verificou a presença de ambos, embora Mo estivesse em mais

alta concentração. O ponto 3, sobre um precipitado esférico, também revelou maior quantidade de Mo que de Zr, diferente do que fora observado na amostra antes do ensaio de imersão. O ponto 10, também sobre um precipitado, porém da amostra C-ZMM10, revelou uma provável degradação, já que o teor de F caiu de 12,59% (ponto 6, Tabela 14), para 0,73%, além de Mn, K e Na, cujas concentrações percentuais antes eram respectivamente de 9,51%, 9,30% e 2,29%. A soma dos teores de Zr e Mo se equivalem, embora o de Mo tenha aumentado ao passo que o de Zr diminuiu. A mesma tendência pode ser descrita para o precipitado da C-ZMM5.

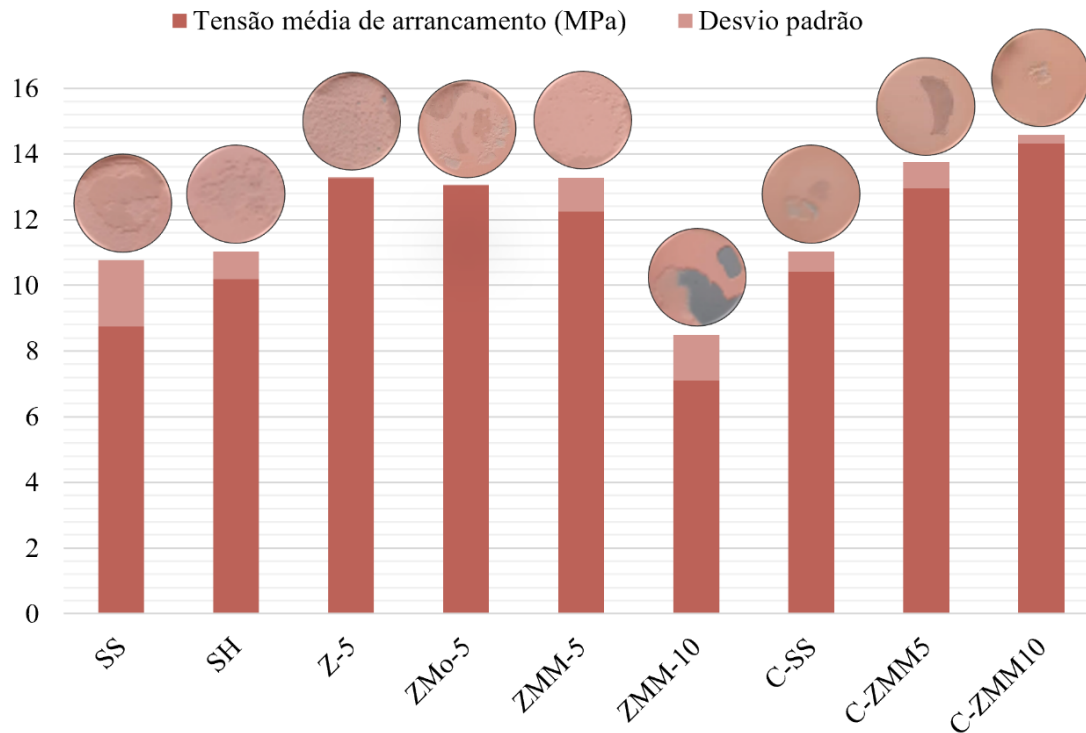
Uma tendência diferente daquela descrita para as amostras ZMM-5 e ZMM-10 se observou para os revestimentos sobre a liga com clad. Isto é, os percentuais de Zr diminuíram enquanto os de Mo se mantiveram ou, no caso da C-ZMM10, aumentaram em relação às amostras antes do ensaio de imersão. Esse aumento dos teores de Mo nas análises de topo indica que as reações ocorridas durante a imersão em NaCl causaram principalmente a degradação dos precipitados de Zr, cuja localização era mais superficial, conforme verificado por MEV e EDS da seção transversal comparados aos resultados de topo. Essa hipótese contradiz o que se havia inferido analisando o aumento dos ângulos de fase das curvas da C-ZMM5 e C-ZMM10 em altas frequências, de que esse aumento poderia estar sendo causado pelo revestimento mais rico em Zr presente na porção mais externa do filme.

Considerando o que foi encontrado nas análises de EIE (cujo comportamento foi mais bem descrito na seção 5.4, de circuitos elétricos equivalentes), o ligeiro aumento da resistência do eletrólito, ainda que essa tenha se mantido negligenciável diante das demais resistências, pode estar relacionado à degradação dos passagem dos compostos de Zr da camada mais superficial do revestimento para a solução de NaCl ao longo do ensaio de imersão. Análises químicas da solução de NaCl de cada célula ao final do ensaio seriam necessárias para validar tal hipótese.

Portanto, não é possível afirmar de forma genérica que os óxidos de Mo são menos estáveis em NaCl e que são os precipitados de Zr que tornam a camada anodizada mais resistente à corrosão, hipótese sugerida a partir dos resultados das amostras da liga AA2024-T3 anodizadas. A composição da liga tem um papel fundamental na maneira como os revestimentos de Zr-Mo-Mn são formados sobre a camada anodizada e, posteriormente, em como atuam em contato com solução de NaCl.

## 5.6. Aderência à tinta epóxi

A Figura 86 apresenta os resultados do ensaio de aderência por *pull-off*, realizado em amostras com maior resistência à corrosão. As áreas foram fotografadas após cada ensaio, as que apresentaram menor grau de arrancamento são apresentadas junto ao gráfico.



**Figura 86** - Resultados do ensaio de aderência por *pull-off*.

A aderência da amostra SS ficou em média mais baixa que a da SH, porém devido ao maior desvio padrão da primeira, pode-se considerar que ambas precisaram de uma força equivalente para o descolamento da *dolly*. Yu et al. [38] reportaram um resultado comparável para a aderência à tinta de camadas de alumínio puro anodizadas em ácido sulfúrico com adição de ácido apídico, porém a selagem hidrotérmica foi a que apresentou a menor média e o maior desvio padrão. O revestimento Z-5 foi capaz de aumentar a aderência da amostra sem selagem em mais de 4 MPa, em média. Um aumento igualmente considerável de aderência foi verificado para a ZMo-5, que, assim como a Z-5, apresentou tensão de arrancamento em torno de 13 MPa e baixo desvio padrão ( $\leq 0,04$  MPa). ZMM-5 apresentou aderência média de 12,25 MPa, embora um maior desvio padrão tenha sido evidente. Avaliando as morfologias e composições químicas desses 3 revestimentos, pode-se inferir que o preenchimento das camadas anodizadas principalmente por  $ZrO_xF_y$  tenha aumentado não somente a resistência à corrosão, mas

também a aderência à tinta dessas camadas. Já para a ZMM-10, uma menor aderência em relação à amostra sem selagem foi constatada, o que pode ser atribuído a uma deterioração iniciada pelas trincas, que nessa amostra estavam presentes em maior quantidade na superfície do filme e já demonstravam causar destacamentos entre o substrato e a camada anodizada pelas micrografias de MEV em seção transversal.

As amostras anodizadas sobre a camada de clad apresentaram um comportamento diferente daquelas sem clad, demonstrando congruência com os resultados de MEV e EDS. A amostra C-SS apresentou aderência de 10,41 MPa em média e as amostras C-ZMM5 e a C-ZMM10 apresentaram aumentos de 2,5 e 4 MPa em relação à sem selagem, respectivamente. Conforme já discutido na seção 5.1.4, o óxido anodizado crescido sobre o clad ficou mais uniforme e espesso; o revestimento de Zr-Mo-Mn depositado sobre esse óxido teve um efeito de selagem da região mais externa dos poros, resultando em uma camada total menos frágil, evidenciada pela ausência trincas. Mesmo causando trincas, os revestimentos obtidos sobre a liga sem clad foram capazes de aumentar a resistência ao arrancamento de tinta (amostras Z-5, ZMo-5 e ZMM-5), exceto quando essas trincas provocaram o destacamento da camada (ZMM-10).

Uma maior aderência foi constatada para a amostra tratada por mais tempo (C-ZMM10), que apresentou maiores quantidades de Zr e Mo que a C-ZMM5 em análises de MEV da seção transversal sem, no entanto, apresentar trincas como a ZMM-10. Sugere-se, portanto, que o revestimento de conversão sobre o filme anodizado da liga Clad-AA2024-T3 tenha atuado incrementando sua aderência à tinta. Um aumento de aderência com o uso de revestimentos de conversão já era descrito na literatura sobre ligas de alumínio não anodizadas [108, 109]; os resultados descritos para os revestimentos Z-5, ZMo-5, ZMM-5, C-ZMM5 e C-ZMM10 indicam uma tendência análoga para revestimentos de conversão de Zr sobre ligas de alumínio anodizadas. As amostras SS, ZMM-5, ZMM-10, C-SS, C-ZMM5 e C-ZMM10 pintadas foram avaliadas em ensaios decorrosão acelerada em névoa salina; os resultados são encontrados na seção II de Anexos.

## 6. CONCLUSÕES

- Diferentes revestimentos de conversão à base de Zr, Mo e Mn foram formados sobre as ligas AA2024-T3 e Clad-AA2024-T3 anodizadas.
- As reações entre a camada porosa e as espécies presentes nas soluções deram origem a precipitados de Zr, O, F e/ou Mo e/ou Mn não apenas depositados superficialmente, mas capazes de penetrar a camada porosa, conforme evidenciado por análises de MEV de seção transversal.
- A composição química principal sugerida por resultados de XPS para os revestimentos formados sobre a camada anodizada foi de  $ZrO_xF_y$  para Z-5,  $ZrO_xF_y$  e  $MoO_3$  para ZMM-5,  $ZrO_2$  com F residual e  $MoO_x$  para ZMo-5 e  $MoO_x$ ,  $MnO_2$  e  $MnO_4^-$  para MM-5.
- A presença dos oxiânions de Mo e Mn no revestimento de conversão induziu a uma maior precipitação de  $ZrO_xF_y$  no caso da condição ZMM-5; a mesma tendência foi observada para a adição de Mo na precipitação de  $ZrO_2$  no caso da ZMo-5, junto à deposição proporcional de óxido de Mo não estequiométrico.
- Com exceção dos revestimentos de Zr e de Zr-Mo-Mn obtidos após 2 min de imersão e daquele de Mo-Mn, foram observadas trincas nas superfícies das camadas, mais pronunciadas para os revestimentos de Zr-Mo-Mn, Zr-Mo e Zr-Mn. Essas trincas foram atribuídas principalmente à densificação da alumina porosa quando preenchida pelos revestimentos de conversão contendo Zr, obtidos após 5 ou 10 min de imersão.
- Foi possível observar comportamentos eletroquímicos característicos de selagem para os revestimentos de conversão contendo Zr depositados sobre a liga anodizada, demonstrando sua capacidade de bloquear seus poros, ainda que parcialmente.
- A adição de Mo e Mn ao revestimento de Zr parece ter aumentado a resistência à corrosão desde 2 min de imersão, embora para esse tempo não se tenha observado uma proteção duradoura. Já para 5 e 10 min de imersão, obteve-se uma maior resistência à corrosão após 30 dias em comparação aos revestimentos sem a adição



de Mo e Mn simultaneamente, além de uma maior resistência à corrosão em relação à selagem hidrotérmica.

- O tempo de 10 min pode ser considerado o ideal para a obtenção de um revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn de superior resistência à corrosão, implicando, contudo, uma perda de aderência à tinta.
- A ausência de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  na solução de conversão (amostra MM-5) implicou a ineficácia do revestimento como proteção da camada anodizada da liga AA2024-T3.
- O revestimento de Zr-Mo-Mn depositado durante 10 min sobre a camada anodizada da liga Clad-AA2024-T3 promoveu aumento tanto da resistência à corrosão quanto da aderência à tinta, podendo ser indicado para aplicações com ou sem pintura.
- O revestimento de conversão de Zr-Mo-Mn obtido após 5 min de imersão se mostrou capaz de aumentar a resistência à corrosão e a aderência à tinta da liga AA2024-T3 anodizada, por um processo rápido, à temperatura ambiente e de baixa toxicidade.

## REFERÊNCIAS

1. Runge, J.M.: *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Springer International Publishing, Cham (2018)
2. David, R.J.: *Aluminum and Aluminum Alloys - ASM Handbook*. (1993)
3. Buchheit, R.G.: A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J Electrochem Soc.* 142, 3994 (1995). <https://doi.org/10.1149/1.2048447>
4. Keller, F., Hunter, M.S., Robinson, D.L.: Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J Electrochem Soc.* 100, 411 (1953). <https://doi.org/10.1149/1.2781142>
5. Cieślak-Golonka, M.: Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review. *Polyhedron.* 15, 3667–3689 (1996). [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00141-6](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00141-6)
6. U.S. Environmental Protection Agency: Toxicological review of hexavalent chromium, <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/drafts/AtoZ.cfm>
7. Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D., McCreery, R.L., Frankel, G.S.: Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surf Coat Technol.* 140, 51–57 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01003-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003-9)
8. Twite, R.L., Bierwagen, G.P.: Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Prog Org Coat.* 33, 91–100 (1998)
9. Wernick, S., Pinner, R.: *The Surface Treatments and Finishing of Aluminium and its Alloys*. (1964)
10. Diggie, J.W., Downie, T.C., Goulding, C.W.: Anodic oxide films on aluminum. *Chem Rev.* 69, 365–405 (1969). <https://doi.org/10.1021/cr60259a005>
11. Ahmadun, M.B.H., Dawson, J.L., Thompson, G.E.: Sealing of Porous Anodic Films on Aluminium. *Transactions of the IMF.* 68, 109–114 (1990). <https://doi.org/10.1080/00202967.1990.11870878>
12. López, V., Bartolomé, M.J., Escudero, E., Otero, E., González, J.A.: Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. *J Electrochem Soc.* 153, B75 (2006). <https://doi.org/10.1149/1.2163811>
13. García-Rubio, M., De Lara, M.P., Ocón, P., Diekhoff, S., Beneke, M., Lavía, A., García, I.: Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films. *Electrochim Acta.* 54, 4789–4800 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.083>
14. Arenas, M.A., Conde, A., De Damborenea, J.J.: Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy. *Electrochim Acta.* 55, 8704–8708 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.089>

15. García-Rubio, M., Ocón, P., Curioni, M., Thompson, G.E., Skeldon, P., Lavía, A., García, I.: Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. *Corros Sci.* 52, 2219–2227 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.004>
16. Lopez, V., Otero, E., Bautista, A., Barbat, C., Baldonedot, J.L., Lizarbe, R., Gonzalez, J.A.: Overaging of Sealed and Unsealed Aluminium Oxide Films. *Corros Sci.* 39, 1109–1118 (1997)
17. Capelossi, V.R., Poelman, M., Recloux, I., Hernandez, R.P.B., De Melo, H.G., Olivier, M.G.: Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. *Electrochim Acta.* 124, 69–79 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.004>
18. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., Bellucci, F.: 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. *J Electrochem Soc.* 163, C619–C626 (2016). <https://doi.org/10.1149/2.0231610jes>
19. Costenaro, H., Lanzutti, A., Paint, Y., Fedrizzi, L., Terada, M., de Melo, H.G., Olivier, M.-G.: Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. *Surf Coat Technol.* 324, 438–450 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.090>
20. Hao, L., Cheng, B.R.: Sealing processes of anodic coatings—Past, present, and future. *Metal Finishing.* 98, 8–18 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)80002-7](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(01)80002-7)
21. Zuo, Y., Zhao, P.-H., Zhao, J.-M.: The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surf Coat Technol.* 166, 237–242 (2003)
22. Hoar, T.P., Wood, G.C.: The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochim Acta.* 7, 333–353 (1962). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)87009-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87009-1)
23. Lee, W., Park, S.-J.: Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem Rev.* 114, 7487–7556 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr500002z>
24. Mansfeld, F., Kendig, M.W.: Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings. *Materials and Corrosion.* 36, 473–483 (1985). <https://doi.org/10.1002/maco.19850361102>
25. Lee, J., Kim, Y., Jang, H., Chung, W.: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment. *Surf Coat Technol.* 243, 34–38 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.071>
26. Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M.S., Catalano, A.: Nickel: Human health and environmental toxicology, (2020)

27. Kuznetsov, B., Serdechnova, M., Tedim, J., Starykevich, M., Kallip, S., Oliveira, M.P., Hack, T., Nixon, S., Ferreira, M.G.S., Zheludkevich, M.L.: Sealing of tartaric sulfuric (TSA) anodized AA2024 with nanostructured LDH layers. *RSC Adv.* 6, 13942–13952 (2016). <https://doi.org/10.1039/c5ra27286f>
28. Mata, D., Serdechnova, M., Mohedano, M., Mendis, C.L., Lamaka, S. V., Tedim, J., Hack, T., Nixon, S., Zheludkevich, M.L.: Hierarchically organized Li-Al-LDH nano-flakes: A low-temperature approach to seal porous anodic oxide on aluminum alloys. *RSC Adv.* 7, 35357–35367 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra05593e>
29. Iqbal, M.A., Asghar, H., Fedel, M.: Double doped cerium-based superhydrophobic layered double hydroxide protective films grown on anodic aluminium surface. *J Alloys Compd.* 844, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156112>
30. Prakashaiah, B.G., Jayaprakash, G.K., Rani, B.E.A.: A Study of Corrosion Behavior of (E)-2-(3,4-dihydroxybenzylidene)hydrazinecarbothioamide and Bis [[3,4-dihydroxyphenylmethylene] Carbonothioicdihydrazide]-Sealed Anodized AA2024-T3. *J Bio Tribocorros.* 8, (2022). <https://doi.org/10.1007/s40735-022-00678-w>
31. Gonçalves, I.L.M., Vinhosa, R.A., de Freitas, D.S., Brasil, S.L.D.C.: Pulsed electrophoretic deposition of hybrid coatings from aqueous suspensions as surface functionalization and sealing technique of anodized AA2024. Part I: Morphological characterization, analysis of the interfacial interactions, and evaluation of pore impregnation of the anodic layer. *Prog Org Coat.* 178, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107474>
32. Merisalu, M., Aarik, L., Kozlova, J., Mändar, H., Tarre, A., Sammelselg, V.: Effective corrosion protection of aluminum alloy AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating. *Surf Coat Technol.* 411, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126993>
33. Collazo, A., Ezpeleta, I., Figueroa, R., Nóvoa, X.R., Pérez, C.: Corrosion protection properties of anodized AA2024T3 alloy sealing with organic-based species. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105779>
34. Terada, M., Queiroz, F.M., Aguiar, D.B.S., Ayusso, V.H., Costenaro, H., Olivier, M.G., de Melo, H.G., Costa, I.: Corrosion resistance of tartaric-sulfuric acid anodized AA2024-T3 sealed with Ce and protected with hybrid sol–gel coating. *Surf Coat Technol.* 372, 422–426 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.028>
35. Wojciechowski, J., Szubert, K., Peipmann, R., Fritz, M., Schmidt, U., Bund, A., Lota, G.: Anti-corrosive properties of silane coatings deposited on anodised aluminium. *Electrochim Acta.* 220, 1–10 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.080>
36. Prada Ramirez, O.M., Kremmer, T.M., Marin, J.H., da Silva, B.P., Starykevich, M., Tunes, M.A., Ferreira, M.G.S., Aoki, I. V., Ando, R.A., Pogatscher, S., de

- Melo, H.G.: Ce nanoparticles and sol-gel hybrid organic-inorganic coatings maximize corrosion protection in the anodized AA2024-T3. *Corros Sci.* 221, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111330>
37. del Olmo, R., Tiringier, U., Milošev, I., Visser, P., Arrabal, R., Matykina, E., Mol, J.M.C.: Hybrid sol-gel coatings applied on anodized AA2024-T3 for active corrosion protection. *Surf Coat Technol.* 419, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127251>
  38. Yu, M., Dong, H., Shi, H., Xiong, L., He, C., Liu, J., Li, S.: Effects of graphene oxide-filled sol-gel sealing on the corrosion resistance and paint adhesion of anodized aluminum. *Appl Surf Sci.* 479, 105–113 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.005>
  39. Xia, W., Li, N., Deng, B., Zheng, R., Chen, Y.: Corrosion behavior of a sol-gel ZrO<sub>2</sub> pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized aluminum alloy. *Ceram Int.* 45, 11062–11067 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.192>
  40. Figueroa, R., Nóvoa, X.R., Pérez, C.: Hydrophobic surface treatments for improving the corrosion resistance of anodized AA2024-T3 alloys. *Electrochim Acta.* 303, 56–66 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.034>
  41. Guadagnin, H.C.: Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings., <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20072017-152947/>, (2017)
  42. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., Bellucci, F.: Cerium-Based Sealing of Anodic Films on AA2024T3: Effect of Pore Morphology on Anticorrosion Performance. *J Electrochem Soc.* 163, C907–C916 (2016). <https://doi.org/10.1149/2.1001614jes>
  43. Andreeva, R., Stoyanova, E., Tsanev, A., Stoychev, D.S.: Corrosion behavior of anodically formed oxide films on aluminum, sealed in cerium-ions containing solutions. *Bulgarian Chemical Communications.* 48, 96–102 (2016)
  44. Zhao, J.M., Liu, H.X., Chen, S.L., Zhao, X.H.: EIS evolution of anodised aluminium by cerium salt sealing in nacl solution with exposure time. *Corrosion Engineering Science and Technology.* 48, 44–47 (2013). <https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000045>
  45. Prada Ramirez, O.M., Tunes, M.A., Mennucci, M.M., Starykevich, M., Neves, C., Ferreira, M.G.S., Pogatscher, S., De Melo, H.G.: Ce post-treatment for increased corrosion resistance of AA2024-T3 anodized in tartaric-sulfuric acid. *Corros Sci.* 204, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110371>
  46. Prada Ramirez, O.M., Queiroz, F.M., Tunes, M.A., Antunes, R.A., Rodrigues, C.L., Lanzutti, A., Pogatscher, S., Olivier, M.G., De Melo, H.G.: Tartaric-sulphuric acid anodized clad AA2024-T3 post-treated in Ce-containing solutions at different temperatures: Corrosion behaviour and Ce ions distribution. *Appl Surf Sci.* 534, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147634>

47. Covelo, A., Rodil, S., Nóvoa, X.R., Hernández, M.: Development and characterization of sealed anodizing as a corrosion protection for AA2024-T3 in saline media. *Mater Today Commun.* 31, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103468>
48. Wu, Y., Zhao, W., Wang, W., Wang, L., Xue, Q.: Novel anodic oxide film with self-sealing layer showing excellent corrosion resistance. *Sci Rep.* 7, (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01549-y>
49. Wang, R., Wang, L., He, C., Lu, M., Sun, L.: Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing. *Surf Coat Technol.* 360, 369–375 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.092>
50. Yu, S., Wang, L., Wu, C., Feng, T., Cheng, Y., Bu, Z., Zhu, S.: Studies on the corrosion performance of an effective and novel sealing anodic oxide coating. *J Alloys Compd.* 817, 153257 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153257>
51. Ofoegbu, S.U., Fernandes, F.A.O., Pereira, A.B.: The sealing step in aluminum anodizing: A focus on sustainable strategies for enhancing both energy efficiency and corrosion resistance. *Coatings.* 10, (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10030226>
52. Figueroa, R., Nóvoa, X.R., Pérez, C.: Hydrophobic surface treatments for improving the corrosion resistance of anodized AA2024-T3 alloys. *Electrochim Acta.* 303, 56–66 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.034>
53. Hu, N., Dong, X., He, X., Browning, J.F., Schaefer, D.W.: Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. *Corros Sci.* 97, 17–24 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.021>
54. Santa Coloma, P., Izagirre, U., Belaustegi, Y., Jorcin, J.B.B., Cano, F.J.J., Lapeña, N.: Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. *Appl Surf Sci.* 345, 24–35 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.179>
55. Moutarlier, V., Gigandet, M.P., Normand, B., Pagetti, J.: EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corros Sci.* 47, 937–951 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.019>
56. Moutarlier, V., Pelletier, S., Lallemand, F., Gigandet, M.P., Mekhalif, Z.: Characterisation of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy, in tetraborate electrolyte containing molybdate ions. *Appl Surf Sci.* 252, 1739–1746 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.124>
57. Chahboun, N., Veys-Renaux, D., Rocca, E.: Sealing mechanism of nanoporous alumina in fluorozirconate salt containing solutions. *Appl Surf Sci.* 541, 148459 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148459>

58. Chahboun, N., Rocca, E., Veys-Renaux, D., Augros, M., Boutoba, M., Caldeira, N.: Sealing of Anodized Multiphase Aluminum Alloys with Cr(+III)/Zr(+IV) Salts: Characterization and Corrosion Behavior. *J Electrochem Soc.* 163, C69–C75 (2016). <https://doi.org/10.1149/2.0201603jes>
59. Hao, X.L., Zhao, N., Jin, H.H., Ma, W., Zhang, D.H.: Nickel-free sealing technology for anodic oxidation film of aluminum alloy at room temperature. *Rare Metals.* 40, 968–974 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01410-8>
60. Pinheiro, J.S., Regio, G., Cardoso, H.R.P., Oliveira, C.T., Ferreira, J.Z., Pinheiro, J.S., Regio, G., Cardoso, H.R.P., Oliveira, C.T., Ferreira, J.Z.: Influence of Concentration and pH of Hexafluorozirconic Acid on Corrosion Resistance of Anodized AA7075-T6. *Materials Research.* 22, (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0048>
61. Pinheiro, J.S., Oliveira, C.T., Regio, G., Goi, N., Ferreira, J.Z.: Characterization of anodized and bare 7075-T6 aluminum alloy treated with Zr-based conversion coating. *Tecnol Metal Mater Min.* 18, e2407 (2021). <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20202407>
62. Guoxin, Q., Industry, A.: Liga de alumínio, série 2000, <http://gx-aluminioperfil.com/2-alloy-aluminum-copper/#:~:text=A s\u00e9rie 2000 \u00e9 uma,h\u00e9lice e outras pe\u00e7as estruturais>.
63. Galvele, J.R., Micheli, S.M.: Mechanisms of Intergranular corrosion Al-Cu Alloys. *Corros Sci.* 10, 795–807 (1970)
64. Guillaumin, V., Mankowski, G.: Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros Sci.* 41, 421–438 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00116-4)
65. Buchheit, R.G., Grant, R.P., Hiava, P.F., Mckenzie, B.: Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al<sub>2</sub>CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-13. 144, 2621–2628 (1997)
66. Boag, A., Hughes, A.E., Wilson, N.C., Torpy, A., MacRae, C.M., Glenn, A.M., Muster, T.H.: How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corros Sci.* 51, 1565–1568 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.001>
67. Boag, A., Hughes, A.E., Glenn, A.M., Muster, T.H., McCulloch, D.: Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros Sci.* 53, 17–26 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.009>
68. Eskin, D.G.: Decomposition of supersaturated solid solutions in Al-Cu-Mg-Si alloys. *J Mater Sci.* 38, 279–290 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1021109514892>
69. Ghosh, K.S., Hilal, M., Bose, S.: Corrosion behavior of 2024 Al-Cu-Mg alloy of various tempers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).* 23, 3215–3227 (2013). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62856-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62856-3)

70. The Aluminium Association: International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys With Support for On-line Access From: Aluminum Extruders Council Use of the Information. The Aluminum Association, Arlington, Virginia. 31 (2015)
71. Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E.: Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions. *Prog Mater Sci.* 49, 389–410 (2004).  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00031-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00031-8)
72. Zhang, W., Frankel, G.S.: Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. *Electrochim Acta.* 48, 1193–1210 (2003).  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00828-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00828-9)
73. Liu, Z., Chong, P.H., Butt, A.N., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Corrosion mechanism of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys. *Appl Surf Sci.* 247, 294–299 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.067>
74. Pinheiro, J.S.: Estudo da corrosão localizada das ligas AA 2024 e AA 2198 endurecidas por precipitação, <http://hdl.handle.net/10183/27536>, (2015)
75. Shimizu, K., Furneaux, R.C., Thompson, G.E., Wood, G.C., Gotoh, A., Kobayashi, K.: On the nature of easy paths for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum. *Oxidation of Metals.* 35, 427–439 (1991).  
<https://doi.org/10.1007/BF00664713>
76. Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers (1974)
77. Thompson, G.E.E., Habazaki, H., Shimizu, K., Sakairi, M., Skeldon, P., Zhou, X., Wood, G.C.C.: Contributed paper Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology.* 71, 228–238 (1999).  
<https://doi.org/10.1108/00022669910270709>
78. Szklarska-Smialowska, Z.: Pitting corrosion of aluminum. *Corros Sci.* 41, 1743–1767 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8)
79. 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. *Corros Sci.* 27, 329–347 (1987). [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90076-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90076-X)
80. Xu, S., Wang, Y.: Estimating the effects of corrosion pits on the fatigue life of steel plate based on the 3D profile. *Int J Fatigue.* 72, 27–41 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.11.003>
81. Birbilis, N., Buchheit, R.G.: Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J Electrochem Soc.* 152, B140 (2005).  
<https://doi.org/10.1149/1.1869984>
82. Li, J.F., Ziqiao, Z., Na, J., Chengyu, T.: Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al<sub>2</sub>CuMg) and θ'(Al<sub>2</sub>Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Mater Chem Phys.* 91, 325–329 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.034>



83. Zhu, D., van Ooij, W.J.: Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: Corrosion of AA 2024-T3. *Corros Sci.* 45, 2163–2175 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00060-X)
84. Birbilis, N., Cavanaugh, M.K., Kovarik, L., Buchheit, R.G.: Nano-scale dissolution phenomena in Al-Cu-Mg alloys. *Electrochem commun.* 10, 32–37 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.032>
85. Hughes, A.E., Boag, A., Glenn, A.M., McCulloch, D., Muster, T.H., Ryan, C., Luo, C., Zhou, X., Thompson, G.E.: Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. *Corros Sci.* 53, 27–39 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.030>
86. Glenn, A.M., Muster, T.H., Luo, C., Zhou, X., Thompson, G.E., Boag, A., Hughes, A.E.: Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corros Sci.* 53, 40–50 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.035>
87. Zamber, J.E., Hillberry, B.M.: Probabilistic approach to predicting fatigue lives of corroded 2024-T3. *AIAA journal.* 37, 1311–1317 (1999). <https://doi.org/10.2514/2.602>
88. Kermanidis, A.T., Pantelakis, S.G.: A fracture-mechanical model for the prediction of the corrosion dependent local fracture toughness of aluminium alloy 2024. *J Strain Anal Eng Des.* 41, 253–261 (2006). <https://doi.org/10.1243/03093247JSA05304>
89. ASM International. Handbook Committee.: *ASM handbook - Corrosion: Environments and Industries.* (1987)
90. Jaramillo, D., Szecket, A., Inal, O.T.: On the Transition from a Waveless to a Wavy Interface in Explosive Welding. (1987)
91. Su, Z., Masaki, M., Nishida, M., Kawase, M., Hokamoto, K., Inao, D.: Characteristics of ejecta resulting from hypervelocity impact on Al/Mg explosive welding clad materials. *Int J Impact Eng.* 186, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2023.104869>
92. Salour, A.J., Sadeghian, Z., Lotfi, B.: *IJMF Iranian Journal of Materials Forming Application of Friction Stir Processing (FSP) as a Cladding Method to Produce AA2024-AA1050 Multi-layer Sheets.* (2024)
93. Liu, S., Bor, T.C., Van Der Stelt, A.A., Geijselaers, H.J.M., Kwakernaak, C., Kooijman, A.M., Mol, J.M.C., Akkerman, R., Van Den Boogaard, A.H.: Friction surface cladding: An exploratory study of a new solid state cladding process. *J Mater Process Technol.* 229, 769–784 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.10.029>
94. Gandra, J., Pereira, D., Miranda, R.M., Vilaça, P.: Influence of process parameters in the friction surfacing of AA 6082-T6 over AA 2024-T3. In: *Procedia CIRP.* pp. 341–346. Elsevier B.V. (2013)

95. Schijve, J., Jacobs, F.A., Tromp, P.J.: The significance of cladding for fatigue of aluminium alloys in aircraft structures. (1976)
96. Karlashov, A. V., Tokarev, V.P., Batov, A.P.: The role of cladding in the fatigue of duralumin. (1965)
97. Campestrini, P., Van Westing, E.P.M., De Wit, J.H.W.: Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy - Part II: EIS investigation. *Electrochim Acta.* 46, 2631–2647 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00476-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00476-5)
98. Niknahad, M., Moradian, S., Mirabedini, S.M.: The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy. *Corros Sci.* 52, 1948–1957 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.014>
99. Milošev, I., Frankel, G.S.: Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. *J Electrochem Soc.* 165, C127–C144 (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>
100. Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., Nisancioglu, K.: Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surf Coat Technol.* 184, 278–290 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003>
101. Yi, A., Li, W., Du, J., Mu, S.: Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy. *Appl Surf Sci.* 258, 5960–5964 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.045>
102. Andreatta, F., Turco, A., de Graeve, I., Terryn, H., de Wit, J.H.W., Fedrizzi, L.: SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surf Coat Technol.* 201, 7668–7685 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.039>
103. George, F.O., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al-Cu alloys. *Corros Sci.* 65, 231–237 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.031>
104. 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.* 24, 233–244 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.036>
105. Šekularac, G., Kovač, J., Milošev, I.: Prolonged protection , by zirconium conversion coatings , of AlSi7Mg0 . 3 aluminium alloy in chloride solution. *Corros Sci.* 169, 108615 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108615>
106. Šekularac, G., Milošev, I.: Electrochemical Behavior and Self-Sealing Ability of Zirconium Conversion Coating Applied on Aluminum Alloy 3005 in 0.5 M NaCl Solution. *J Electrochem Soc.* 167, 021509 (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6b0d>

107. Zhu, W., Li, W., Mu, S., Yang, Y., Zuo, X.: The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution. *Appl Surf Sci.* 384, 333–340 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.083>
108. Zhu, W., Li, W., Mu, S., Fu, N., Liao, Z.: Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties. *Appl Surf Sci.* 405, 157–168 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.046>
109. Liu, Q., Cao, X., Du, A., Ma, R., Zhang, X., Shi, T., Fan, Y., Zhao, X.: Investigation on adhesion strength and corrosion resistance of Ti-Zr aminotrimethylene phosphonic acid composite conversion coating on 7A52 aluminum alloy. *Appl Surf Sci.* 458, 350–359 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.044>
110. Qi, J., Němcová, A., Walton, J.R., Zhou, X., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy. *Thin Solid Films.* 616, 270–278 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.044>
111. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Technology Services, 2008.
112. Moreira, V.B., Puiggali-Jou, A., Jiménez-Piqué, E., Alemán, C., Meneguzzi, A., Armelin, E.: Green nanocoatings based on the deposition of zirconium oxide: The role of the substrate. *Materials.* 14, 1–18 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14041043>
113. Zhan, W., Wang, W., Li, Y., Qian, X., Wang, D.: Microzone characterization and corrosion resistance of water-based epoxysilane/Ti/Zr composite chemical conversion coating on multi-metals. *Surf Coat Technol.* 475, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130173>
114. Gabe, D.R., Gould, S.E.: Black molybdate conversion coatings. *Surf Coat Technol.* 35, 79–91 (1988). [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90059-X)
115. Hamdy, A.S., Beccaria, A.M., Traverso, P.: Corrosion protection of AA6061 T6-10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite by molybdate conversion coatings. *J Appl Electrochem.* 35, 467–472 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10800-004-8329-3>
116. Liang, C.S., Lv, Z.F., Zhu, Y.L., Xu, S.A., Wang, H.: Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. *Appl Surf Sci.* 288, 497–502 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060>
117. Wells, A.F.: Structural inorganic chemistry. *Nature.* 229, 453 (1971). <https://doi.org/10.1038/229453c0>
118. Danilidis, I., Sykes, J.M., Hunter, J.A., Scamans, G.M.: Manganese based conversion treatment. *Surface Engineering.* 15, 401–405 (1999). <https://doi.org/10.1179/026708499101516786>

119. Danilidis, I., Hunter, J., Scamans, G.M., Sykes, J.M.: Effects of inorganic additions on the performance of manganese-based conversion treatments. *Corros Sci.* 49, 1559–1569 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.007>
120. Kulinich, S.A., Akhtar, A.S., Wong, P.C., Wong, K.C., Mitchell, K.A.R.: Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy. *Thin Solid Films.* 515, 8386–8392 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.164>
121. Yoganandan, G., Balaraju, J.N., William Grips, V.K.: The surface and electrochemical analysis of permanganate based conversion coating on alclad and unclad 2024 alloy. *Appl Surf Sci.* 258, 8880–8888 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.108>
122. Abello, M.C., Velasco, A.P., Ferretti, O.A., Fierro, J.L.G.: A Monte Carlo approach to describe the reduction profiles of bidimensional MoOx structures grown on an alumina substrate. *Latin American Applied Research.* 37, 307–313 (2007)
123. Thompson, G.E.: Porous anodic alumina: fabrication , characterization and applications. *Thin Solid Films.* 297, 192–201 (1997)
124. 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.* 317, 511–543 (1970). <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0129>
125. Sulka, G.D., Parkoła, K.G.: Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochim Acta.* 52, 1880–1888 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.053>
126. Le Coz, F., Arurault, L., Datas, L.: Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Mater Charact.* 61, 283–288 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.12.008>
127. O’Sullivan, J.P., Hockey, J.A., Wood, G.C.: Infra-red spectroscopic study of anodic alumina films. *Transactions of the Faraday Society.* 65, 535 (1969). <https://doi.org/10.1039/tf9696500535>
128. Parkhutik, V.P., Shershulsky, V.I.: Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J Phys D Appl Phys.* 25, 1258–1263 (1992). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/8/017>
129. Pinheiro, J.S., Zoppas, J.: Proteção da liga AA7075-T6 por anodização tartárico-sulfúrica e pós-tratamento com ácido hexafluorzircônico, (2019)
130. Bogdanov, Ž., Popović, N., Milić, M., Nenadović, T.: Investigations of the barrier layer of porous anodic coatings on aluminium. *Thin Solid Films.* 193–194, 675–682 (1990). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90218-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90218-3)
131. Brevnov, D.A., Rama Rao, G., López, G.P., Atanassov, P.B.: Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum

- oxide layers. *Electrochim Acta*. 49, 2487–2494 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.003>
132. Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaer, J., Terryn, H.: Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surf Coat Technol*. 201, 7310–7317 (2007).  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.044>
  133. Sulka, G.D.: Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. pp. 1–116. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2008)
  134. Thompson, G.E., Furneaux, R.C., Goode, J.S., Wood, G.C.: Porous Anodic Film Formation on Aluminium Substrates in Phosphoric Acid. *Trans Inst Met Finish*. 56, 159–167 (1978). <https://doi.org/10.1080/00202967.1978.11870473>
  135. Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H.: A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochim Acta*. 52, 681–687 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.054>
  136. Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H.: Stress generated porosity in anodic alumina formed in sulphuric acid electrolyte. (2007). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.036>
  137. Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habakaki, H.: Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids. *Appl Surf Sci*. 254, 1534–1542 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.006>
  138. Curioni, M., Saenz de Miera, M., Skeldon, P., Thompson, G.E., Ferguson, J.: Macroscopic and Local Filming Behavior of AA2024 T3 Aluminum Alloy during Anodizing in Sulfuric Acid Electrolyte. *J Electrochem Soc*. 155, C387 (2008). <https://doi.org/10.1149/1.2931522>
  139. Curioni, M., Skeldon, P., Thompson, G.E., Ferguson, J.: Graded Anodic Film Morphologies for Sustainable Exploitation of Aluminium Alloys in Aerospace. *Adv Mat Res*. 38, 48–55 (2008).  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.38.48>
  140. Mota, R.O., Liu, Y., Mattos, O.R., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Influences of ion migration and electric field on the layered anodic films on Al – Mg alloys. 50, 1391–1396 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.007>
  141. Saenz de Miera, M., Curioni, M., Skeldon, P., Thompson, G.: Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corros Sci*. 50, 3410–3415 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.019>
  142. García-Rubio, M., Ocón, P., Climent-Font, A., Smith, R.W., Curioni, M., Thompson, G.E., Skeldon, P., Lavía, A., García, I.: Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. *Corros Sci*. 51, 2034–2042 (2009).  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.034>

143. Curioni, M., Skeldon, P., Koroleva, E., Thompson, G.E., Ferguson, J.: Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. *J Electrochem Soc.* 156, C147 (2009).  
<https://doi.org/10.1149/1.3077602>
144. Saenz De Miera, M., Curioni, M., Skeldon, P., Thompson, G.E.: The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corros Sci.* 52, 2489–2497 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.029>
145. Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G.E., Curioni, M., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thomson, P., Fowles, M.: Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid. *J Electrochem Soc.* 158, C17 (2011).  
<https://doi.org/10.1149/1.3523262>
146. Saenz De Miera, M., Curioni, M., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surface and Interface Analysis.* 42, 241–246 (2010).  
<https://doi.org/10.1002/sia.3191>
147. Gordovskaya, I. V., Hashimoto, T., Walton, J., Curioni, M., Thompson, G.E., Skeldon, P.: Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075 T6 Alloy. *J Electrochem Soc.* 161, C601–C606 (2014). <https://doi.org/10.1149/2.0091501jes>
148. Elabar, D., La Monica, G.R., Santamaria, M., Di Quarto, F., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in chromic acid: Effects of sulphate on film growth. *Surf Coat Technol.* 309, 480–489 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.108>
149. Garcia-Vergara, S.J., El Khazmi, K., Skeldon, P., Thompson, G.E.: Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina. *Corros Sci.* 48, 2937–2946 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.017>
150. Zhou, X., Thompson, G.E., Habazaki, H., Paez, M.A., Shimizu, K., Skeldon, P., Wood, G.C.: Morphological Development of Oxygen Bubbles in Anodic Alumina. *J Electrochem Soc.* 147, 1747 (2000).  
<https://doi.org/10.1149/1.1393428>
151. Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G.E., Curioni, M., Zhong, X., Koroleva, E., Skeldon, P., Thomson, P., Fowles, M.: Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. *Corros Sci.* 53, 4141–4151 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.023>
152. Iglesias-Rubianes, L., Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Ferguson, J., Beneke, M.: Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys. *Electrochim Acta.* 52, 7148–7157 (2007).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.052>
153. Lee, W., Park, S.: Porous Anodic Aluminum Oxide : Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem Rev.* 114, 7487–7556 (2014).  
<https://doi.org/10.1021/cr500002z>

154. De Sousa Araujo, J.V., Pereira da Silva, R.M., Emil Klumpp, R., Costa, I.: O processo de anodização do alumínio e suas ligas: Uma abordagem histórica e eletroquímica. *Quim. Nova.* 44, 999–1011 (2021)
155. Cardoso, H.R.P., Rapacki, C., Ferreira, J.Z.: Monitoring of a Zr-based conversion coating on galvanised steel and its performance against corrosion. *Corrosion Engineering Science and Technology.* 54, 726–730 (2019).  
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1657703>
156. Fast 45, <https://aircraft.airbus.com/sites/g/files/jlcbta126/files/2022-04/FAST45.pdf>
157. Critchlow, G.W., Yendall, K.A., Bahrani, D., Quinn, A., Andrews, F.: Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *Int J Adhes Adhes.* 26, 419–453 (2006).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.07.001>
158. Abrahami, S.T., de Kok, J.M.M., Terryn, H., Mol, J.M.C.: Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review. *Front Chem Sci Eng.* 11, 465–482 (2017).  
<https://doi.org/10.1007/s11705-017-1641-3>
159. Tucker, R.C., Inc, P.S.T.: Volume 5 - Surface Engineering. *Handbook Surface Engineering.* 1446–1471 (1993)
160. Vignoli Machado, T., Atz Dick, P., Knörnschild, G.H., Dick, L.F.P.: The effect of different carboxylic acids on the sulfuric acid anodizing of AA2024. *Surf Coat Technol.* 383, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125283>
161. Serdechnova, M., Karpushenkov, S.A., Karpushenkava, L.S., Starykevich, M., Ferreira, M.G.S., Hack, T., Iuzviuk, M.H., Zobkalo, I.A., Blawert, C., Zheludkevich, M.L.: The influence of PSA Pre-Anodization of AA2024 on PEO coating formation: Composition, microstructure, corrosion, and wear behaviors. *Materials.* 11, (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11122428>
162. N, V., Chamidy, H.N., Ngatin, A., Fitriani, A., Arisya, R.: Effect of voltage on the thickness of oxide layer at aluminum alloys for structural bonding using phosphoric sulfuric acid anodizing (PSA) process. 69–76 (2023).  
<https://doi.org/10.21776/MECHTA.2023.004.01.8>
163. Domingues, L., Fernandes, J.C.S.S., Da, M., Belo, C., Ferreira, M.G.S.S., Guerra-Rosa, L., Da Cunha Belo, M., Ferreira, M.G.S.S., Guerra-Rosa, L.: Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corros Sci.* 45, 149–160 (2003).  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00082-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00082-3)
164. Cirik, E., Genel, K.: Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy. *Surf Coat Technol.* 202, 5190–5201 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.049>
165. Cree, A.M., Devlin, M., Critchlow, G., Hirst, T.: Fatigue and fracture assessment of toxic metal replacement coatings for aerospace applications. *Transactions of*

- the Institute of Metal Finishing. 88, 303–310 (2010).  
<https://doi.org/10.1179/002029610X12734927543067>
166. Ono, S., Saito, M., Asoh, H.: Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochim Acta*. 51, 827–833 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.058>
  167. González-Rovira, L., González-Souto, L., Astola, P.J., Bravo-Benítez, C., Botana, F.J.: Assessment of the corrosion resistance of self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) obtained in tartaric-sulfuric acid (TSA). *Surf Coat Technol*. 399, 126131 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126131>
  168. Martínez-Viademonte, M.P., Abrahami, S.T., Hack, T., Burchardt, M., Terryn, H.: A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection. *Coatings*. 10, 1–30 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10111106>
  169. Mubarak, M.Z., Wahab, Sutarno, Wahyudi, S.: 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*. 03, 154–163 (2015). <https://doi.org/10.4236/jmmce.2015.33018>
  170. Shimizu, K., Thompson, G.E., Wood, G.C.: The generation of flaws in anodic barrier-type films on aluminium. *Electrochim Acta*. 27, 245–250 (1982).  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80010-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80010-8)
  171. Chemin, A., Marques, D., Bisanha, L., Motheo, A. de J., Bose Filho, W.W., Ruchert, C.O.F.: Influence of Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe intermetallic particles on the localized corrosion of high strength aluminum alloys. *Mater Des*. 53, 118–123 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.003>
  172. Fratila-Apachitei, L.E., Terryn, H., Skeldon, P., Thompson, G.E., Duszczyk, J., Katgerman, L.: Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochim Acta*. 49, 1127–1140 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.024>
  173. Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G.E., Curioni, M., Skeldon, P., Zhang, X., Sun, Z., Luo, C., Tang, Z., Lu, F.: Anodic film growth on Al-Li-Cu alloy AA2099-T8. *Electrochim Acta*. 80, 148–159 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.126>
  174. Boisier, G., Pébère, N., Druetz, C., Villatte, M., Suel, S., Fesem, S.S., Study, E.: FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. *J Electrochem Soc*. 155, 521–529 (2008). <https://doi.org/10.1149/1.2969277>
  175. Shimizu, K., Kobayashi, K., Thompson, G.E., Skeldon, P., Wood, G.C.: The influence of  $\theta'$  precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys. *Corros Sci*. 39, 281–284 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)83347-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)83347-1)
  176. Iglesias-Rubianes, L., Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Ferguson, J., Beneke, M.: Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu



- alloys. *Electrochim Acta*. 52, 7148–7157 (2007).  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.052>
177. Prada Ramirez, O.M., Queiroz, M.F., Terada, M., Donatus, U., Costa, I., Olivier, M.-G., Gomes de Melo, H.: EIS investigation of a Ce - based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. *Surface and Interface Analysis*. 1260–1275 (2019). <https://doi.org/10.1002/sia.6633>
  178. Mansfeld, F., Chen, C., Breslin, C.B., Dull, D.: Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions. *J Electrochem Soc*. 145, 2792 (1998). <https://doi.org/10.1149/1.1838716>
  179. Vieira Coelho, A.C., Rocha, G.A., Souza Santos, P., Souza Santos, H., Kiyohara, P.K.: Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. *Matéria (Rio de Janeiro)*. 13, 329–341 (2008). <https://doi.org/10.1590/S1517-70762008000200011>
  180. González, J.A., López, V., Bautista, A., Otero, E., Nóvoa, X.R.: Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. *J Appl Electrochem*. 29, 229–238 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1003481418291>
  181. Kalantary, M.R., Gabe, D.R., Ross, D.H.: Sealing of electrolytically formed porous films of aluminum by nickel fluoride process. *Plating and surface finishing*. 80, 52–56 (1993)
  182. Zuo, Y., Zhao, P.-H., Zhao, J.-M.: The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surf Coat Technol*. 166, 237–242 (2003)
  183. Rocca, E., Vantelon, D., Gehin, A., Augros, M., Viola, A.: Chemical reactivity of self-organized alumina nanopores in aqueous medium. *Acta Mater*. 59, 962–970 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.020>
  184. Rocca, E., Vantelon, D., Reguer, S., Mirambet, F.: Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Mater Chem Phys*. 134, 905–911 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.088>
  185. Tian, L.P., Zhao, X.H., Zhao, J.M., Zhang, X.F., Zuo, Y.: Electrochemical behaviors of anodic alumina sealed by Ce-Mo in NaCl solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 16, 1178–1183 (2006). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60397-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60397-X)
  186. Usman, B.J., Scenini, F., Curioni, M.: The effect of exposure conditions on performance evaluation of post-treated anodic oxides on an aerospace aluminium alloy: Comparison between salt spray and immersion testing. *Surf Coat Technol*. 399, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126157>
  187. Whelan, M., Cassidy, J., Duffy, B.: Sol–gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. *Surf Coat Technol*. 235, 86–96 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.018>

188. Stępniewski, W.J., Durejko, T., Michalska-Domańska, M., Łazińska, M., Aniszewska, J.: Characterization of nanoporous anodic aluminum oxide formed on laser pre-treated aluminum. *Mater Charact.* 122, 130–136 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.10.034>
189. Yoganandan, G., Balaraju, J.N., Low, C.H.C., Qi, G., Chen, Z.: Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024). *Surf Coat Technol.* 288, 115–125 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.005>
190. Pantano, G., Brow, R.K.: *Hydrolysis Reactions at the Surface of Fluorozirconate Glass.* (1988)
191. Lunder, O.: *Chromate-free pre-treatment of aluminium for adhesive bonding,* (2003)
192. *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers 1.* <https://doi.org/10.1520/D4541-22>
193. Sarfraz, A., Posner, R., Lange, M.M., Lill, K., Erbe, A.: Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO<sub>2</sub> Conversion Coatings on AA6014. *J Electrochem Soc.* 161, C509–C516 (2014). <https://doi.org/10.1149/2.0121412jes>
194. Balaraju, J.N., Srinivasan, A., Yoganandan, G., William Grips, V.K., Rajam, K.S.: Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy. *Corros Sci.* 53, 4084–4092 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.016>
195. Lackner, P., Zou, Z., Mayr, S., Diebold, U., Schmid, M.: Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 21, 17613–17620 (2019). <https://doi.org/10.1039/c9cp03322j>
196. Yi, A., Du, J., Wang, J., Mu, S., Zhang, G., Li, W.: Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf Coat Technol.* 276, 239–247 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.069>
197. Hammer, P., Rizzato, A.P., Pulcinelli, S.H., Santilli, C. V.: XPS study on water corrosion of fluorozirconate glasses and their protection by a layer of surface modified tin dioxide nanoparticles. *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 156–158, 128–134 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.11.013>
198. Anwar, M., Hogarth, C.A., Bulpett, R.: Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO<sub>3</sub> studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). (1989)
199. Pinheiro, J.S., Cardoso, H.R.P., Pereira, K.R., Radtke, C., Kunst, S., Oliveira, C.T., Zoppas Ferreira, J.: Chromium/nickel-free conversion coating as cold post-treatment to anodized AA2024-T3 for corrosion resistance increase. *Surf Coat Technol.* 480, 130566 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130566>

200. Mansfeld, F., Kendig, M.W.: Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces With Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Proceedings - The Electrochemical Society*. 86–11, 263–273 (1986). <https://doi.org/10.1149/1.2095786>
201. Bartolomé, M.J., López, V., Escudero, E., Caruana, G., González, J.A.: Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. *Surf Coat Technol.* 200, 4530–4537 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.019>
202. Ter-Ovanessian, B., Galipaud, J., Marcelin, S., Tribollet, B., Normand, B.: Dielectric bi-layer model for electrochemical impedance spectroscopy characterisation of oxide film. *Electrochim Acta.* 492, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144307>
203. Chakri, S., Frateur, I., Orazem, M.E., Sutter, E.M.M., Tran, T.T.M., Tribollet, B., Vivier, V.: Improved EIS Analysis of the Electrochemical Behaviour of Carbon Steel in Alkaline Solution. *Electrochim Acta.* 246, 924–930 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.096>
204. Suay, J.J., Giménez, E., Rodríguez, T., Habbib, K., Saura, J.J.: Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corros Sci.* 45, 611–624 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00137-3)
205. Záchenská, J., Jorík, V., Madejová, J., Zemanová, M.: Fluorozirconate sealing of anodic alumina in alkaline environment. *Solid State Ion.* 391, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116126>
206. Zhao, M., Wu, S., An, P., Luo, J., Fukuda, Y., Nakae, H.: Microstructure and corrosion resistance of a chromium-free multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy. *Mater Chem Phys.* 99, 54–60 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.078>
207. Mansfeld, F.: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochim Acta.* 35, 1533–1544 (1990). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80007-B](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80007-B)
208. Hitzig, J., Jüttner, K., Lorenz, W.J.J., Paatsch, W.: AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. *Corros Sci.* 24, 945–952 (1984). [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90115-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90115-X)
209. ISO 4628-3 Paints and varnishes-Evaluation of degradation of coatings- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. (2003)

## ANEXOS

### **I. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para caracterização de camadas anodizadas e seladas total ou parcialmente**

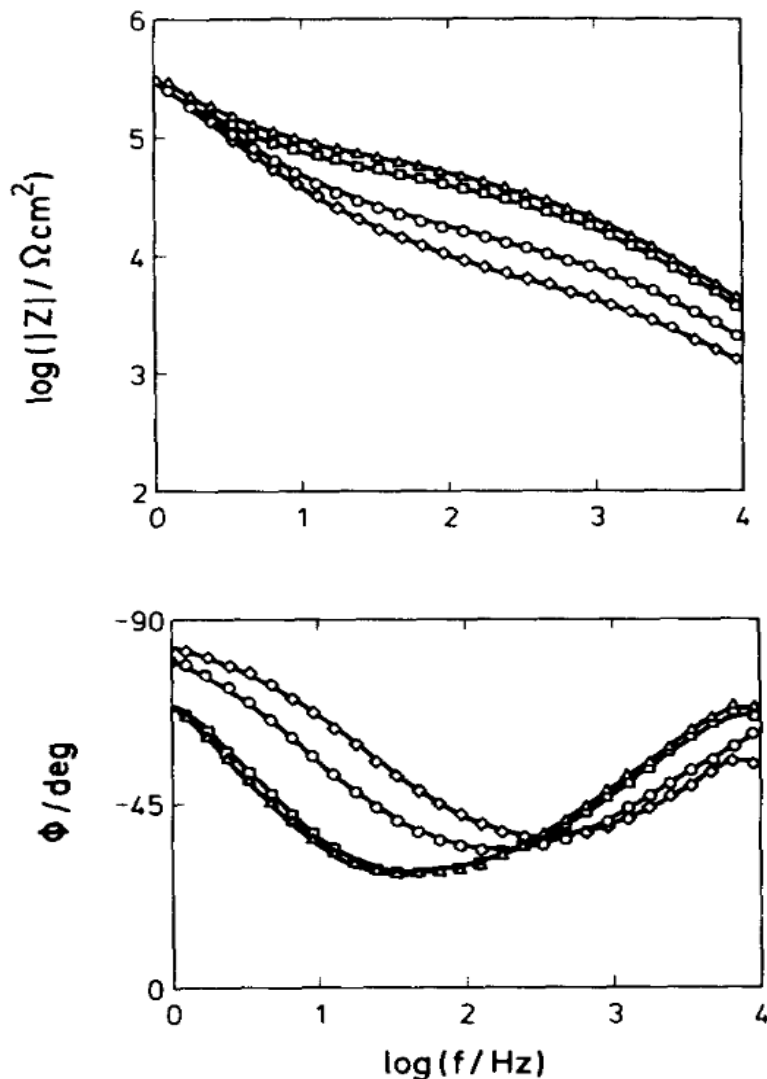
Contando com uma série de vantagens em relação a outras técnicas de caracterização de camadas obtidas por anodização, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) tem sido extensivamente utilizada com a finalidade de elucidar de forma detalhada o mecanismo de funcionamento, além de avaliar o comportamento eletroquímico dessas camadas, tanto as de barreira quanto as porosas [163, 180, 204, 206]. Quando comparada às demais técnicas eletroquímicas, a EIE se destaca positivamente por não ser destrutiva, uma vez que os sinais utilizados são de amplitude muito baixa, sendo portanto considerado um método adequado para avaliar a capacidade da superfície em resistir a meios agressivos ao longo do tempo de imersão [41].

Dentre uma série de aplicações possíveis para ensaios de EIE estão a avaliação da resistência à corrosão promovida por inibidores de corrosão e diversos revestimentos protetores, bem como a elucidação do comportamento eletroquímico em profundidade de revestimentos de conversão – o que inclui a anodização –, de filmes poliméricos e de sistemas complexos e multicamadas para proteção anticorrosiva de diferentes metais. Mediante a elaboração de modelos correspondentes aos dados experimentais resultantes dos ensaios de EIE, é possível obter os parâmetros característicos de cada fenômeno eletroquímico [207].

Durante o ensaio de EIE a amostra posicionada dentro de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, com sua área devidamente isolada e conhecida, é submetida a uma baixa amplitude sinusoidal – de 5 a 50 mV – ao longo de uma ampla faixa de frequências. Registram-se os sinais de corrente e potencial correspondentes a cada frequência varrida e calcula-se a impedância por transformada de Fourier ou de Laplace para a relação entre o potencial e a corrente medidos, cujos resultados são representados, no plano complexo, por curvas ou diagramas de Nyquist ou, pelo módulo em função da frequência, em diagramas de Bode [41].

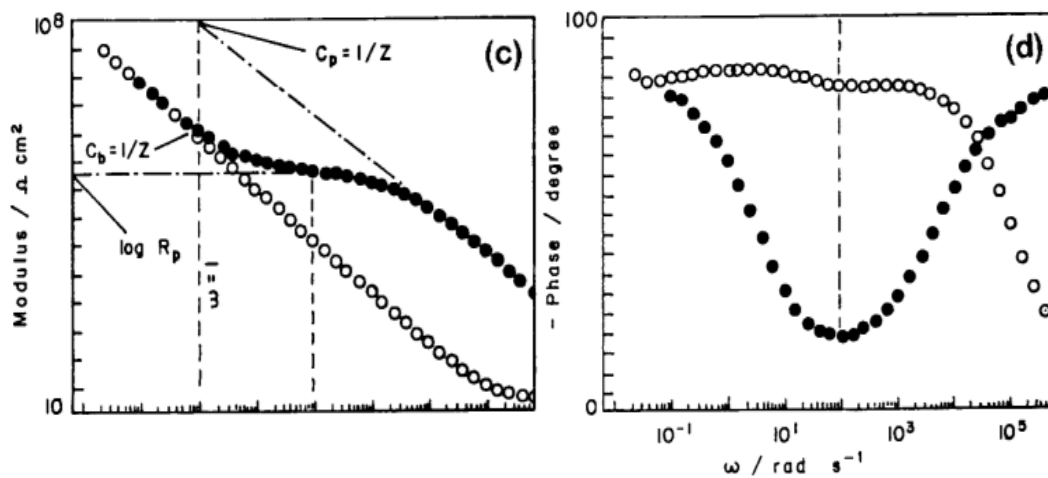
Nos estudos do comportamento eletroquímico do óxido anodizado de alumínio, diversos autores contribuíram ao avaliarem-no por EIE sob condições distintas, a fim de obter modelos de circuitos equivalentes para esse sistema protetivo, com e sem selagem. Hoar e Wood [22] estudaram a influência de alguns parâmetros de selagem e observaram

variações principalmente no diagrama de Bode quanto melhor – por mais tempo – a camada estava selada. Hitzig et al. [208] caracterizaram por impedância eletroquímica camadas anodizadas em ácido sulfúrico e seladas em água deionizada fervente (selagem hidrotérmica) por diferentes períodos; a Figura 87 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 conforme o tempo de selagem aumentava. Para tempos de selagem entre 2 e 3 min/ $\mu\text{m}$ , há quase nenhuma variação nas curvas, o que sugere que 2 min/ $\mu\text{m}$  seja um tempo suficiente para uma selagem hidrotérmica eficaz [208].

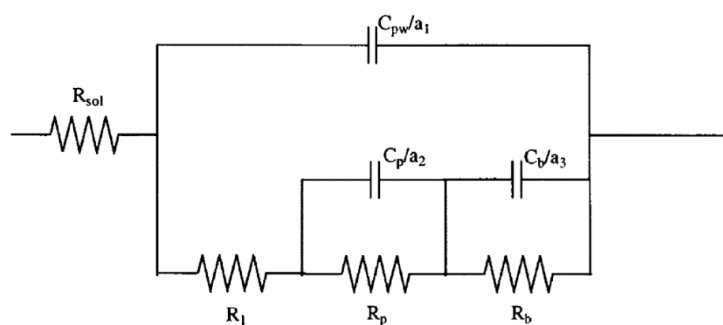


**Figura 87** - Diagramas de bode para camadas de óxido de alumínio poroso preparadas sob densidade de corrente constante de 16 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de selagem de 0,5 min/ $\mu\text{m}$  ( $\diamond$ ), 1 min/ $\mu\text{m}$  ( $\circ$ ), 2 min/ $\mu\text{m}$  ( $\square$ ) e 3 min/ $\mu\text{m}$  ( $\Delta$ ) [208].

González et al. [180] também caracterizaram camadas de óxido anódico de alumínio por EIE, ajudando a elucidar o padrão de comportamento para camadas bem seladas. Nessa condição, o diagrama de Bode obtido apresentará, em módulo, uma inflexão em médias frequências e, em ângulo de fase, dois picos separados por um vale, indicando a presença de duas constantes de fase. A Figura 88 ilustra as diferenças observadas nos diagramas entre uma camada com os poros devidamente selados e outra com a porosidade aberta, indicando os principais parâmetros utilizados para caracterizar o comportamento elétrico do revestimento. O modelo de circuito equivalente proposto pelos autores a partir da modelagem por *software* foi o da Figura 89 [180].



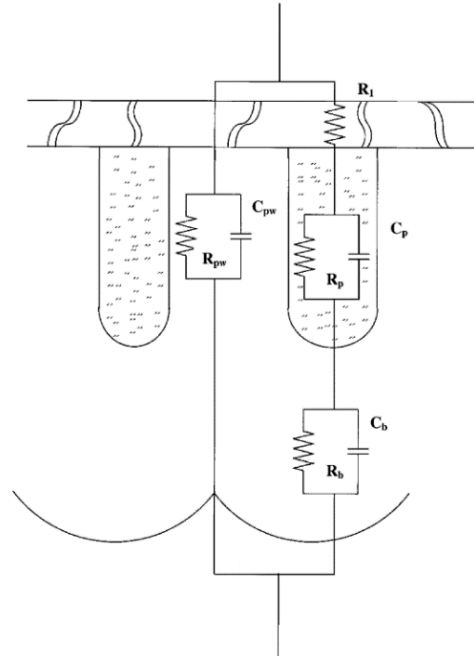
**Figura 88** - Diagramas de Bode (c-d) para uma camada anodizada sem (○) e com selagem (●) [180].



**Figura 89** - Modelo de circuito equivalente proposto por Gonzalez et al. e J. J. Suay et al. [180, 204].

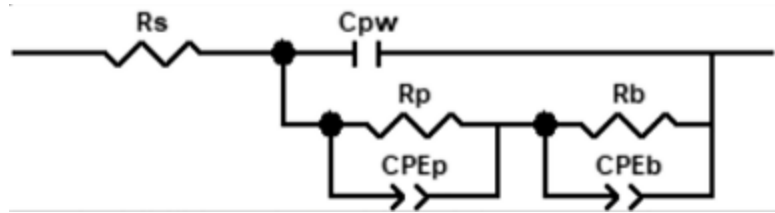
O parâmetro  $R_{sol}$  representa a resistência do eletrólito utilizado no ensaio (ex.: NaCl 0,5 mol/L);  $R_1$  tenta simular a presença do eletrólito dentro dos poros, bem como defeitos da camada intermediária;  $R_{pw}$  e a capacitância associada  $C_{pw}$  correspondem às paredes das células hexagonais da camada porosa, cujas propriedades são uniformemente

– ou quase – dielétricas. As propriedades eletroquímicas atribuídas ao preenchimento dos poros são designadas por  $R_p$  e  $C_p$ , enquanto as propriedades relacionadas à camada de barreira são representadas por  $R_b$  e  $C_b$ . O esquema da Figura 90 elucida onde cada parâmetro se localiza dentro da estrutura da camada anódica [180, 204].

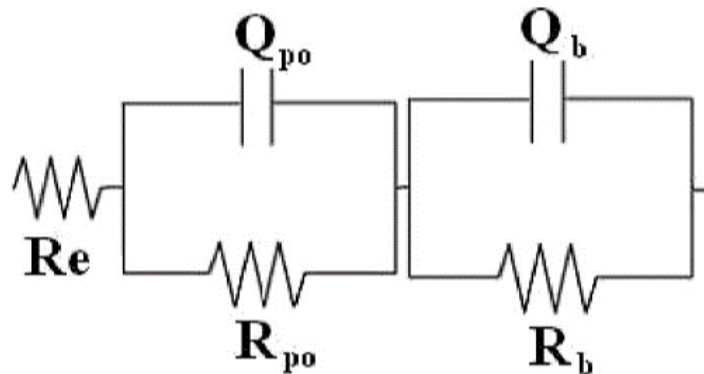


**Figura 90** - Ilustração esquemática das correspondências de cada elemento do circuito equivalente proposto por J. J. Suay et al. [204].

Alguns autores [17, 24, 41, 46, 177] descreveram o circuito equivalente ilustrado na Figura 91 para camadas anodizadas parcialmente seladas, denotando dois pares de resistência e comportamento capacitivo em série, com uma capacitância ou CPE em paralelo, associado às paredes dos poros. Já outros autores reportaram ter ajustado suas curvas de impedância de camadas parcialmente seladas ao circuito da Figura 92 [55, 186, 189, 205], simplificado, em que o comportamento capacitivo das paredes dos poros foi suprimido, uma vez que era considerado negligenciável.



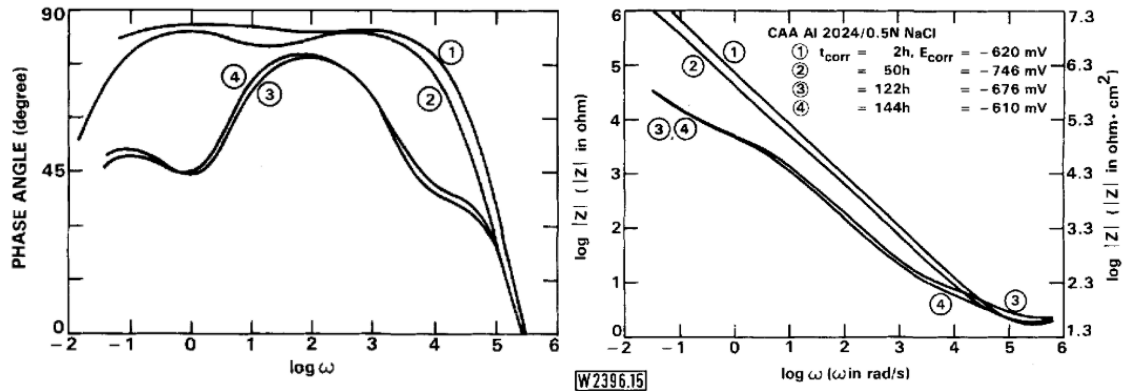
**Figura 91** - Modelo de circuito equivalente proposto por O. M. Prada Ramirez et al. para camadas da liga AA2024-T3 anodizadas em TSA pós-tratadas com nitrato de Ce [46].



**Figura 92** - Modelo de circuito equivalente proposto por Yoganandan et al. para camadas da liga AA2024-T3 anodizadas e pós-tratadas com revestimento de permanganato de potássio, molibdato de sódio e nitrato de lítio (PMMO) [189].

Análises dos resultados de EIE são capazes de revelar mudanças no espectro para diferentes processos de corrosão durante a imersão em eletrólitos agressivos, como NaCl 0,5 mol/L. Para a liga AA2024 anodizada em ácido crômico (CAA), conforme foi reportado por Mansfeld e Kending [200] e apresentado na Figura 93, alterações significativas nos diagramas de Bode em toda a faixa de frequências varrida são observadas quando partes da superfície anodizada são dissolvidas. O ângulo de fase atua como um sensível indicador de alterações provocadas por diferentes fenômenos eletroquímicos. Quando ocorre a nucleação de pites, a região da camada de barreira – isto é, em baixas frequências – sofre alteração, enquanto em altas frequências – interface óxido-meio – há o surgimento de uma nova constante de tempo, relacionada à formação de produto de corrosão na superfície [200, 207].





**Figura 93** - Diagramas de Bode para a AA2024 anodizada em ácido crômico e selada com dicromatos em função do tempo de exposição a NaCl 0,5 mol/L [200].

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é capaz de detectar diversas transformações a que o filme anodizado esteja suscetível, tais como modificações em suas propriedades elétricas, degradações da camada porosa e/ou de barreira por corrosão por pites, formação de produto de corrosão sobre a superfície, entre outras [180, 208]. Tanto Mansfeld e Kending [211] quanto Bartolomé et al. [212] indicaram que a contribuição da resistência das paredes dos poros de camadas anódicas não seladas era tão ínfima que não se traduzia em respostas consideráveis de impedância em nenhuma faixa de frequências; somente após a realização do processo de selagem ou de autosselagem havia uma resposta detectável referente a essa região da camada. Pela identificação da presença e do aumento da resistência da parede dos poros, a impedância eletroquímica pode ser considerada uma técnica capaz de medir a qualidade e o progresso de processos de selagem e pós-tratamento à camadas anodizadas.

## II. Ensaios em névoa salina

Ensaios de corrosão acelerada foram realizados em amostras pintadas, conforme as normas NBR ISO 4628-3 (para grau de corrosão) [209] e NBR 5841 (para densidade e tamanho de bolhas) em câmara de névoa salina, cuja concentração de NaCl é de 5%. As legendas dos resultados constam na Tabela 25, ao passo que os resultados referentes ao revestimento obtido sobre a liga AA2024-T3 que apresentou a melhor combinação entre resistência à corrosão – descrita no subcapítulo do ensaio de imersão em NaCl – e aderência à tinta são apresentados na Tabela 26 e na Tabela 27, junto àqueles da condição sem selagem para comparação. Apesar de pouco visíveis nas fotografias, as amostras pintadas tinham um defeito central provocado com estilete, verticalmente. Já a Tabela 28 e a Tabela 29 trazem os resultados do revestimento de melhores desempenhos anticorrosivo e de aderência obtido sobre a liga Clad-AA2024-T3, comparado ao C-SS.

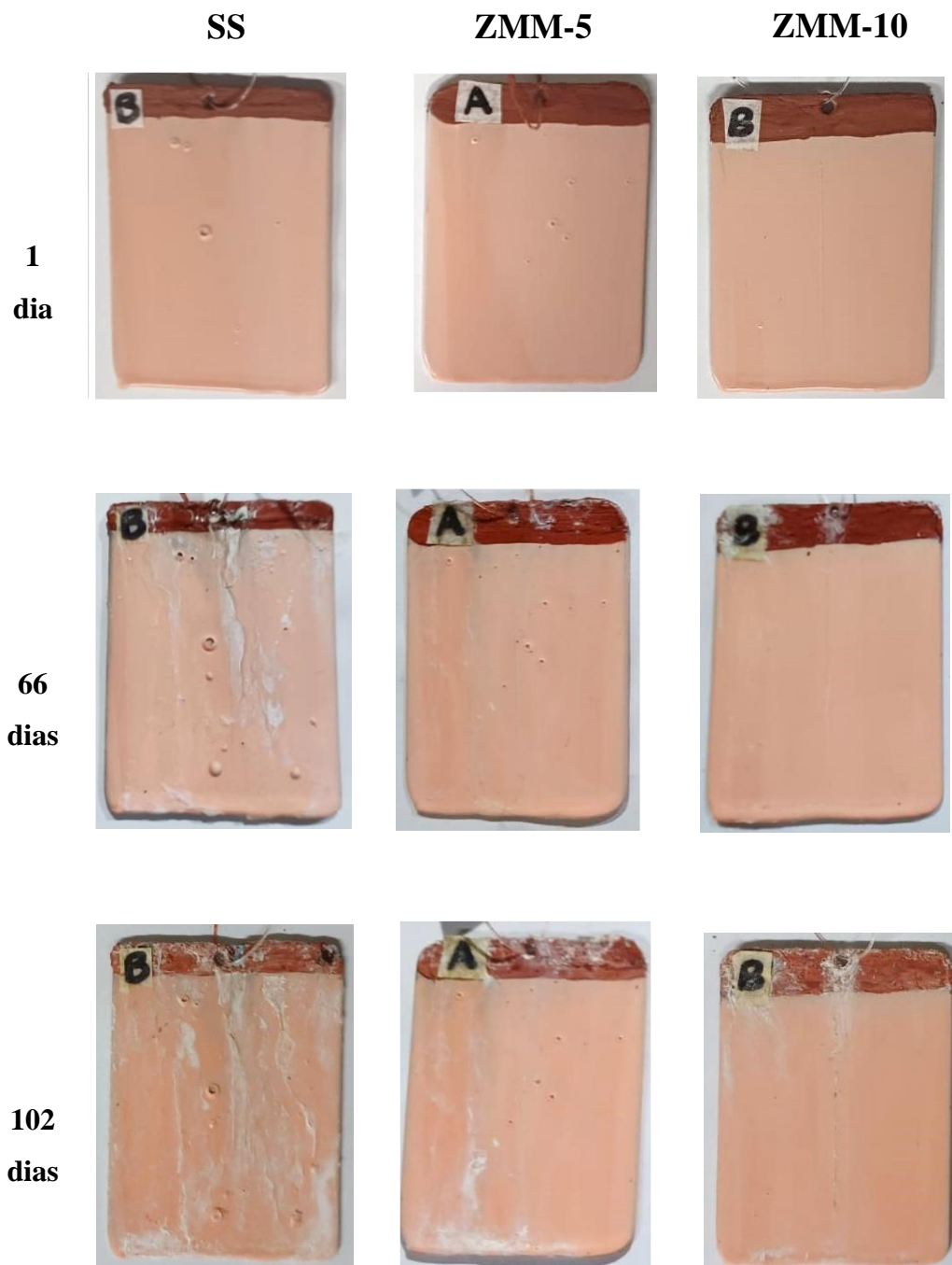
**Tabela 25** – Legenda para os resultados de névoa salina conforme as normas.

Norma	Parâmetro	Grau	Norma	Parâmetro	Grau
NBR 5841	Tamanho de Bolhas	T0 → T5	NBR 8754	Migração Subcutânea (MS)	mm
	Densidade de Bolhas	D0 → D5	NBR ISO 4628-3	Grau de Corrosão	Ri0 → Ri5

**Tabela 26** – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas.

Tempo	Corrosão do substrato			Pintura		
	1 dia	66 dias	102 dias	1 dia	66 dias	102 dias
SS (A)	Ri0	Ri3	Ri5	T0 – D0	T4 – D3	T4 – D4
SS (B)	Ri0	Ri3	Ri4	T0 – D0	T4 – D4	T5 – D4
ZMM-5 (A)	Ri0	Ri0	Ri3	T0 – D0	T2 – D2	T2 – D2
ZMM-5 (B)	Ri0	Ri0	Ri3	T0 – D0	T0 – D0	T2 – D2
ZMM-10 (A)	Ri0	Ri0	Ri0	T0 – D0	T2 – D2	T2 – D2
ZMM-10 (B)	Ri0	Ri0	Ri0	T0 – D0	T2 – D2	T2 – D2

**Tabela 27** – Fotografias das amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas em ensaio de névoa salina.



Observou-se que o nível 3 de corrosão por baixo da pintura foi evidenciado para a condição sem selagem a partir de 66 dias, enquanto para a ZMM-5 o mesmo nível foi atingido aos 102 dias de exposição à névoa salina. A condição SS atingiu o nível 5 de corrosão para uma das amostras e 4 para outra em 102 dias de exposição. O nível se

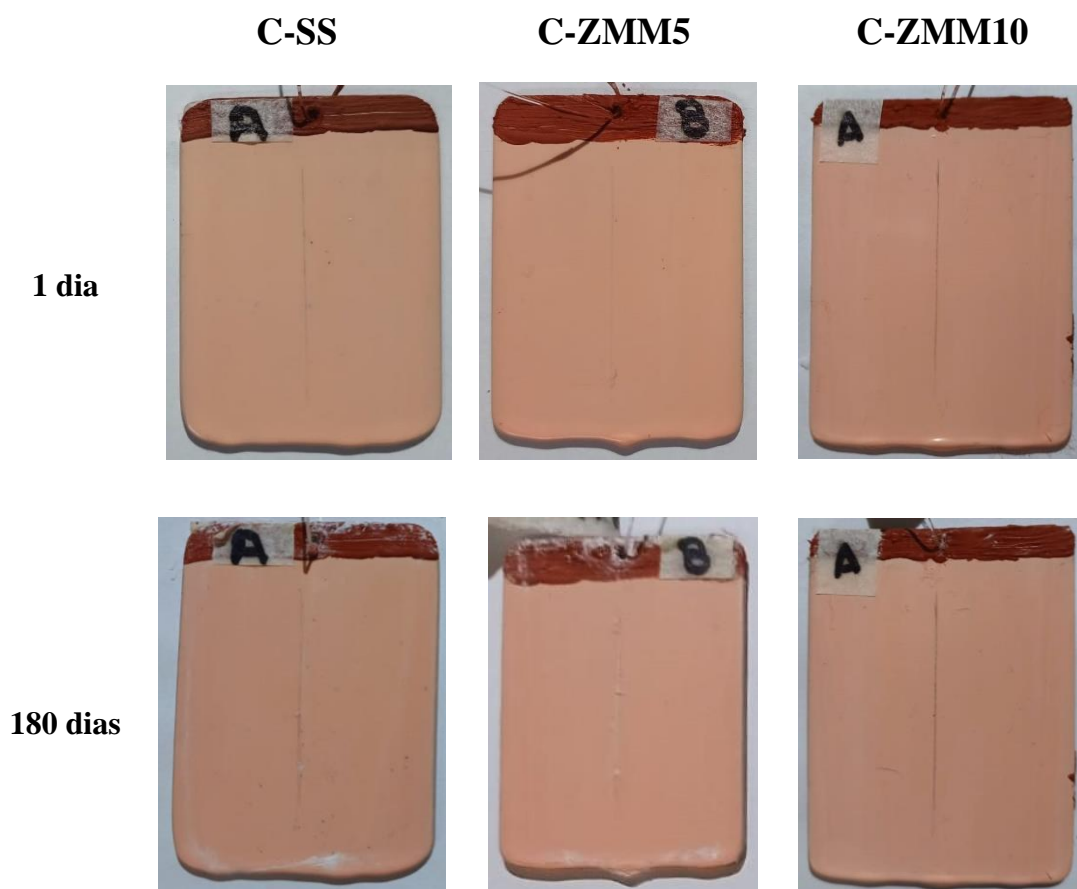
manteve zero para a condição ZMM-10 durante o período de 102 dias de ensaio, sendo levada em conta somente a região pintada com tinta epóxi e ignorado o fator de escorrimento de produto da corrosão originada na região isolada com tinta verniz vermelha. Essa tinta vermelha tem propriedades de barreira inferiores às da tinta epóxi, além de uma menor espessura e de não ter protegido completamente o furo por onde o fio de nylon passava para que as amostras fossem penduradas na câmara.

Já os níveis de tamanho e densidade de bolhas aumentou de zero a 4 em 66 dias para a amostra SS (B). Ao final de 102 dias, o tamanho de bolhas dessa amostra chegou ao nível 5, porém sua densidade se manteve. Enquanto isso, as bolhas da amostra A do revestimento ZMM-5 aumentaram em tamanho e densidade do nível zero ao 2 em 66 dias, mantendo-se até 102 dias. O mesmo comportamento foi observado para as amostras A e B da condição ZMM-10.

**Tabela 28** – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da AA2024-T3 anodizadas pintadas.

<b>Tempo</b>	<b>Corrosão do substrato</b>		<b>Pintura</b>	
	1 dia	180 dias	1 dia	180 dias
<b>C-SS (A)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0
<b>C-SS (B)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0
<b>C-ZMM5 (A)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0
<b>C-ZMM5 (B)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0
<b>C-ZMM10 (A)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0
<b>C-ZMM10 (B)</b>	Ri0	Ri0	T0 – D0	T0 – D0

**Tabela 29** – Fotografias das amostras da liga Clad-AA2024-T3 pintadas durante ensaio em névoa salina.



As amostras da liga Clad-AA2024-T3 anodizadas, pós-tratadas e pintadas não apresentaram piora do nível de corrosão ao longo de 180 dias. Esse resultado foi independente do pós-tratamento e mesmo da sua presença ou ausência, visto que as amostras C-SS tampouco apresentaram aumento do grau de corrosão. Os níveis de tamanho e densidade de bolhas também não foram influenciados pela névoa salina ao longo de 180 dias segundo a interpretação da norma NBR 5841. Sugere-se, portanto, que o ensaio realizado com amostras pintadas não foi capaz de diferenciá-las dada sua elevada resistência à corrosão e melhor ancoragem da tinta, mesmo da camada sem selagem. Assim, resultados de ensaio em névoa salina realizados para amostras sem pintura são apresentados para elucidar a diferença em termos de resistência à corrosão entre a condição sem selagem e os revestimentos de Zr-Mo-Mn. A norma utilizada neste caso foi a ISO 9227 e a Tabela 30 traz a legenda dos resultados presentes na Tabela 31.

**Tabela 30** - Legenda para os resultados de névoa salina conforme a norma.

<b>Graus de Corrosão</b>		
0 – Perfeito	2 – Pontos em geral	4 – Parcial: pontos e áreas
<b>1 – Pontos em áreas localizadas</b>	3 – Áreas localizadas	5 - Total










**Tabela 31** – Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da Clad-AA2024-T3 anodizadas.

<b>Grau de corrosão</b>				
<b>Tempo</b>	1 dia	17 dias	21 dias	35 dias
<b>C-SS (A)</b>	B0	B3	B4	B4
<b>C-SS (B)</b>	B0	B3	B4	B4
<b>C-ZMM5 (A)</b>	B0	B0	B3	B3
<b>C-ZMM5 (B)</b>	B0	B0	B0	B3
<b>C-ZMM10 (A)</b>	B0	B0	B0	B3
<b>C-ZMM10 (B)</b>	B0	B0	B0	B3

A Tabela 32 apresenta as áreas fotografadas das amostras B de cada revestimento. O grau de corrosão 3 foi atingido em 17 dias para a condição sem selagem, ao passo que 35 dias foram necessários para que o mesmo grau fosse atingido para a condição C-ZMM10. Para a C-ZMM5, uma das amostras chegou ao grau 3 de corrosão em 21 dias, enquanto a outra, assim como a C-ZMM10, em 35 dias. Tais resultados corroboram aqueles descritos no subcapítulo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

**Tabela 32** - Resultados dos ensaios em névoa salina de amostras da Clad-AA2024-T3 anodizadas pintadas.

---

	<b>C-SS</b>	<b>C-ZMM-5</b>	<b>C-ZMM-10</b>
<b>0 dia</b>			
<b>17 dias</b>			
<b>35 dias</b>			

## PUBLICAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. J. S. Pinheiro, H. R. P. Cardoso, K. R. Pereira, C. Radtke, S. Kunst, C. T. Oliveira, J. Zoppas Ferreira. “Chromium/nickel-free conversion coating as cold post-treatment to anodized AA2024-T3 for corrosion resistance increase” – *Surface & Coatings Technology*, vol. 480, p. 130566, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130566.
2. J. S. Pinheiro, J. Zoppas Ferreira. “AA2024-T3 Corrosion Protection by Anodizing in TSA and Sealing with Zr-Mo-Mn Conversion Coating” – *EUROCORR 2022 Congress*, de 28 de agosto a 1 de setembro de 2022 em Berlim, Alemanha.
3. J. S. Pinheiro, K. R. Pereira, J. Zoppas Ferreira. “Commercial and Lab-made Zr-based Conversion Coatings for Corrosion Resistance Enhancement of Anodized AA2024-T3” – *74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, de 3 a 8 de setembro de 2023 em Lyon, França.