

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da proteção contra a corrosão da liga de alumínio clad 2024-T3 anodizada em ácido tartárico-sulfúrico e protegida com híbrido aplicado por sol-gel V.R. Capelossi<sup>a</sup>, R. P. B. Hernandez<sup>b</sup>, I. Recloux<sup>c</sup>, H. G de Melo<sup>d</sup>, M.-G. Olivier<sup>e</sup>

#### Abstract

The main material used in the aircraft construction is the Al alloys with high mechanical strength, being one of the oldest the 2024. However these alloys exhibit low localized corrosion resistance due to the presence of intermetallics in their microstructure. To further enhance their corrosion resistance, Al alloys can be cladded and/or anodized. Traditionally the anodizing of Al alloys is performed in acidic baths containing Cr(VI) ions, which are carcinogenic and harmful to the environment. This work studied the corrosion behavior of a cladded 2024-T3 Al alloy anodized in tartaric-sulfuric acid solution and then sealed in boiling water for 25 minutes or post-treated with a sol-gel hybrid coating. The SEM analysis showed the development of thin and ordered pores, and that the treatment in boiling water causes the partial sealing of the pores. On the other hand, the GDOES analysis showed that the hybrid coating penetrates in the porous layer structure. The EIS measurements showed that the post-treatment applied after the anodizing step considerably increases the corrosion resistance, and the fitting of the diagrams with equivalent circuits indicated that the post-treatment with hybrid improves the pore sealing. Salt-spray tests results showed low susceptibility to pitting corrosion of the alloy protected with the hybrid coating.

**Keywords**: aluminium, hybrid coatings, anodizing, EIS.

### Resumo

O principal material utilizado na construção das aeronaves são as ligas de Al de elevada resistência mecânica, sendo uma das mais antigas a 2024. Porém estas ligas exibem microestrutura complexa, com a presença de diversos intermetálicos, tornando-as suscetíveis à corrosão localizada. Para aumentar ainda mais a resistência à corrosão as ligas de Al podem ser cladeadas e/ou anodizadas. Tradicionalmente a anodização das ligas de Al é realizada em banhos ácidos com íons Cr(VI), que são cancerígenos e agressivos ao ambiente. Neste trabalho é estudado o comportamento de corrosão da liga de Al clad 2024-T3 anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico e posteriormente selada em água fervente ou pós-tratada com revestimento híbrido sol-gel. As análises por SEM mostraram o desenvolvimento de poros finos e ordenados, e que a selagem em água quente provoca o fechamento parcial dos poros. Por sua vez a análise por GDOES mostrou que o revestimento híbrido penetra na estrutura porosa da camada. Os ensaios de EIS mostraram que os pós-tratamentos aplicados

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Doutor, Ciências - Universidade de São Paulo, Université de Mons.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Doutor, Ciências – Universidade de São Paulo.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> PHD, Ciências dos Materiais – Université de Mons.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Doutor, Professor - Universidade de São Paulo.

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup> Doutor, Professor – Université de Mons.

após a etapa de anodização aumentam consideravelmente a resistência à corrosão, e o ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes indicou que o pós-tratamento com o híbrido melhora a selagem dos poros. Os ensaios em câmara de névoa salina mostraram menor suscetibilidade à corrosão por pites da liga protegida com o revestimento híbrido.

Palavras-chave: alumínio, revestimentos híbridos, anodização, EIS.

## Introdução

As ligas Al 2XXX são frequentemente utilizadas na indústria aeronáutica devido à relação favorável entre resistência mecânica e peso [1]. Estas ligas contêm elementos, como o cobre, usado para melhorar suas propriedades mecânicas. Entretanto elas apresentam baixa resistência à corrosão localizada devido à presença de intermetálicos em sua microestrutura. A fim de prolongar a vida útil das ligas de Al, na indústria aeronáutica, antes da aplicação dos procedimentos de proteção, estes materiais são frequentemente cladeados [2-5] ou anodizados. Tradicionalmente a anodização crômica é a mais utilizada para produzir essas camadas proporcionando excelente proteção contra a corrosão [6]. No entanto, devido a problemas toxicológicos e ambientais associados ao Cr(VI), uma gama de banhos de anodização isentos deste íon tem sido desenvolvida nos últimos anos, tais como os banhos de anodização com ácido sulfúrico (SAA) sem [7-9] ou com a adição de modificantes [5, 10-14], dos quais um dos mais importantes é o ácido tartárico [5, 11-13, 15,16]. Este ácido, como outros ácidos orgânicos [17-20], parece ser capaz de produzir um filme de óxido com camada porosa altamente organizada [16, 21].

Na indústria aeronáutica, as ligas de Al anodizadas devem ser sempre pintadas ou seladas. O processo de selagem é frequentemente realizado por imersão em solução aquosa de dicromato de potássio quente. Com a finalidade de remover completamente o Cr(VI) do processo, tem sido estudado os filmes anódicos produzidos por anodização ácida tartárica-sulfúrica (tartaric-sulfuric anodizing - TSA) selados por imersão em água fervente [11, 13, 15, 16, 23]. Neste estudo é proposto um processo de pós-tratamento baseado na utilização de um filme híbrido obtido pelo processo sol-gel aplicado à liga AA 2024-T3 cladeada e anodizada em banho de TSA. Estes filmes são uma alternativa ambientalmente amigável para substituir os revestimentos de conversão à base de cromatos. Sua síntese é baseada no processo sol-gel, e consiste na hidrólise e condensação de precursores de alcóxidos de silício, formando um filme fino, denso e quimicamente inerte sobre o substrato [24-29]. Neste estudo foram utilizadas técnicas de caracterização eletroquímicas e morfológicas para avaliar a corrosão. A morfologia da camada anódica e sua espessura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM) e espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES). Já a avaliação da resistência à corrosão foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e por ensaios em câmara de névoa salina (salt-spray).

### Metodologia

A liga AA 2024-T3 cladeada foi fornecida pela SONACA S.A (Glosselies, Bélgica). A composição nominal do clad é 0,7 m% Si+Fe, 0,1 m% Cu, 0,05 m% Mn, 0,05 m% Mg, 0,1 m% Zn, 0,03 m% Ti e 0,03 m% outros. As amostras com dimensões de 5 cm x 10 cm x 0,126 cm foram desengraxadas em acetona, no ultrassom, enxaguadas com água deionizada, imersas em um desengraxante alcalino comercial (Turco 4215 NCLT) a 50°C, enxaguadas em água

deionizada e imersas em água deionizada a 80°C. Posteriormente foi realizada uma decapagem em uma solução alcalina (NaOH – 40 g/L) a 40°C e em seguida enxaguadas em água deionizada a 38°C. Posteriormente, as amostras foram neutralizadas num banho ácido (Turco Smuttgo) à temperatura ambiente, e novamente enxaguadas com água deionizada. O processo de anodização foi realizado em banho ácido tartárico-sulfúrico (TSA) em solução de 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> numa voltagem de 14 V (densidade de corrente entre 0,32 A/dm² e 0,35 A/dm²) por 20 min à 37°C. Após a anodização as amostras foram lavadas com água deionizada e, então, seladas ou em água fervente ou pós-tratada com revestimento hibrido orgânico-inorgânico.

As soluções de hidrólise para os híbridos orgânico-inorgânico, aplicados pela metodologia sol-gel, foram preparadas da seguinte forma: em etanol foram adicionados tetraetil ortosilicato (TEOS), 3-glicidoxipropil trimetóxisilano (GPTMS) e água destilada. O pH da solução (2,3 – 2,5) foi ajustado com ácido acético. A solução foi agitada à temperatura ambiente por 2 h para ocorrer a hidrólise. As amostras anodizadas foram imersas pelo processo *dip-coating* na solução hidrolisada e mantidas por 2 min e, em seguida, foram curadas em estufa à 150°C por 1 h. Todos os reagentes utilizados foram da Aldrich.

A resistência à corrosão das amostras foi determinada por ensaios de EIS realizados em uma célula de três eletrodos, usando um eletrodo de trabalho com 7 cm² de área exposta, um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KClsat e um contraeletrodo de platina. As medidas de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em solução de NaCl 0,5 mol L¹. O intervalo de frequências foi de 100 kHz a 10 mHz com amplitude de perturbação do potencial de 20 mV rms e 6 medidas realizadas por década logarítmica de frequência em um potenciostato/analisador de frequência Princeton Applied Research Parstat 2273 (Ametek) operando com o software Power Suite. As caracterizações morfológicas das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Philips XL-20 e Oxford WDX 600 acoplado a um analisador espectrométrico de energia dispersiva de raios-X (EDS). A caracterização superficial das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM) obtida em um FEI Inspect F50. Os perfis de composição química foram obtidos por espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES) realizada em um equipamento da Horiba Jobin Yvon operado com argônio à pressão de 650 Pa e energia de 25 W.

### Resultados e discussão

### 1. Caracterização morfológica

A Figura 1 apresenta as micrografias FE-SEM das superfícies anodizadas sem selagem, hidrotermicamente selada e revestida com filme híbrido. A Figura 1a mostra a estrutura da camada porosa anodizada antes da selagem com uma distribuição regular dos poros com diâmetro médio de aproximadamente 8 nm. A selagem hidrotérmica modifica a superfície anodizada como pode ser observado na Figura 1b. O tratamento provoca a precipitação de uma camada de cristais em forma de pétala, chamadas de manchas, que cobre toda a superfície. A dissolução inicial das paredes dos poros é seguida de precipitação de hidróxido de alumínio que se liga à parte superior dos poros. [9, 33-36]. Este resultado está de acordo com Boisier et al. [11] que observou que estes cristais em forma de pétalas crescem conforme aumenta o tempo de selagem, formando uma camada densa na superfície. A deposição do revestimento híbrido pelo processo sol-gel tende a tornar a superfície da amostra anodizada mais lisa (Figura 1c). O filme híbrido parece cobrir os poros da camada, formando um

revestimento fino e uniforme na superfície anodizada. A homogeneidade do revestimento solgel pode estar relacionada à presença de hidroxila na camada de óxido da superfície anodizada da liga de Al 2024-T3 cladeada a qual promove uma forte interação entre o substrato e os grupos silanóis dos precursores hidrolisados [26].

A micrografia por SEM (Figura 2) da seção transversal da amostra anodizada em banho TSA sem selagem mostra a espessura da camada anodizada de aproximadamente 3 μm, que, para as condições experimentais testadas, está de acordo com o referenciado na literatura [5, 11].

A técnica GDOES combina a pulverização da amostra com a emissão atômica, permitindo que os diferentes elementos presentes sejam revelados em seus perfis em profundidade. A Figura 3 apresenta os perfis GDOES obtidos para as amostras anodizadas: sem selagem, selada com água fervente e revestida com filme híbrido. Três diferentes regiões podem ser diferenciadas a partir da superfície externa considerando o perfil de profundidade da amostra de Al anodizada sem selagem (Figura 3a): um filme anódico poroso mostrando uma quantidade aproximadamente constante de Al, uma ampla região que exibe um aumento na quantidade de Al devido à rugosidade da interface liga Al/filme e uma região mostrando uma concentração de Al constante relativa à liga. O enxofre resultante do ácido sulfúrico e o oxigênio são detectados na camada anódica. Os perfis de S e O confirmam que a espessura da camada anodizada é aproximadamente 3 µm. A quantidade de carbono na camada anódica é muito pequena (menor que 0,2 at%), indicando que o ácido tartárico não influencia muito na sua composição. Este resultado confirma que o ácido tartárico é um ácido fraco (apenas parcialmente dissociado), não é muito agressivo ao metal e seu óxido e que não contribui para a formação do filme anódico no potencial aplicado (14 V). O ácido sulfúrico é, portanto, o maior responsável pela movimentação dos prótons que influenciam o crescimento da camada de óxido, enquanto o ácido tartárico é responsável por limitar a velocidade de dissolução que ocorre na base durante a formação do poro. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Curioni et al. [23]. Estes autores sugeriram que as espécies derivadas do ácido tartárico não são incorporadas de forma significativa no filme de óxido durante a anodização em banho TSA, e mostraram que a camada anódica não é morfologicamente diferente daquelas produzidas em banhos de ácido sulfúrico. No entanto, eles demonstraram [23] que o ácido tartárico residual permanece na solução no interior dos poros, possuindo um importante papel durante a selagem hidrotérmica melhorando a resistência à corrosão da amostra.

Após a selagem com água fervente (Figura 3b), quatro regiões podem ser diferenciadas nos perfis GDOES dos elementos. A camada anódica é composta de duas regiões distintas. Observa-se uma região superior rica em oxigênio com aproximadamente 1 μm, que pode ser atribuída à precipitação de hidróxidos de Al dentro dos poros. Segundo Wefers [33], a natureza química destes precipitados parece ser semelhante com a pseudoboemita ou boemita (AlOOH). Apesar do tempo de selagem de 25 min atender os padrões dos testes de controle tradicionais, o mesmo parece não ser suficiente para selar toda a espessura da camada anódica, o que também foi encontrado por outros autores [11]. Mais de 1 μm de camada não apresenta modificação na composição pelo processo de selagem.

Para as amostras revestidas pelo híbrido sol-gel, o perfil de Si identifica a camada depositada. Observam-se na Figura 3c quatro regiões distintas. No topo da superfície, apenas átomos de Si, O e C podem ser detectados e são atribuídos à deposição uniforme da camada fina de solgel. Estes resultados estão de acordo com as observações feitas por FE-SEM. A transição entre a camada anódica e o filme sol-gel é nítida e a espessura do revestimento pode ser

avaliada em 400 nm por esta técnica. A camada anódica é rica em oxigênio e em Al, sendo a porcentagem atômica de oxigênio um pouco maior na camada anódica externa. A fim de identificar a presença do sol-gel na camada anódica porosa, os perfis de GDOES das amostras anodizadas seladas com água e das amostras revestidas com híbrido sol-gel foram comparados usando a porcentagem atômica 5 na escala completa do eixo y (Figura 4). Estes dados evidenciam que as quantidades de Si e C são significativas no interior da camada anódica protegida com o revestimento híbrido, indicando a penetração deste no interior dos poros e ao longo de toda a espessura da camada. A quantidade de Si, C e O diminui fortemente na interface óxido/alumínio e torna-se insignificante na matriz.

Os perfis de GDOES e as imagens de FE-SEM estão em acordo e mostram que o filme híbrido sol-gel pode penetrar através da camada anodizada e bloquear a entrada dos poros.

## 2. Caracterização eletroquímica

# 2.1. EIS do alumínio anodizado sem selagem

As medidas de EIS (Figura 5) para Alclad 2024-T3 anodizada em banho TSA sem selagem foram obtidas em diferentes tempos de imersão em solução aerada de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Nos diagramas de Bode, para os tempos de imersão superiores a 48 h, observam-se duas constantes de tempo. A constante de tempo em altas frequências está relacionada à camada porosa sem selagem e a em baixas frequências à camada barreira. Os diagramas de Bode foram ajustados com duas constantes de tempo em série até 168 h de imersão (Figura 6a) [9, 37]. O modelo físico associado a esta interface leva em conta que quando a camada anodizada sem selagem é exposta a um eletrólito aquoso, o poro é inicialmente preenchido com a solução e, em seguida, ocorre um processo progressivo de autosselagem em toda a profundidade do poro. Isto ocorre pel dissolução da alumina anidra das paredes dos poros e sua precipitação como alumina hidratada resultando no alargamento do poro [36].

Com a finalidade de considerar a não homogeneidade da estrutura da camada, é preferível simular o comportamento capacitivo usando elementos de fase constante (CPE) do que capacitâncias puras. A equação que segue é proposta na literatura [38] para a impedância de uma CPE:  $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (i\omega)^{-n}$ . O parâmetro n é o fator de dispersão de frequência e varia de 0 a

1. Quando n=1 a CPE pode ser considerada como um capacitor, enquanto que n=0 representa um resistor, n=0,5 caracteriza processos difusivos. A camada porosa é caracterizada pela resistência do eletrólito através dos poros,  $R_p$ , e sua associação à  $CPE_p$ . A evolução destes parâmetros representa as alterações na resposta de EIS devidas à precipitação progressiva da alumina hidratada dentro dos poros da camada anodizada não selada quando exposta a um eletrólito agressivo, levando à selagem parcial destes [5, 19, 29]. Abaixo de 168 h de teste o processo de autosselagem é considerado incipiente (Figura 6a) e não contribui significativamente para o aumento da impedância dos poros. A resistência  $R_b$  e a capacitância  $CPE_b$  descrevem a camada barreira, que é a principal responsável pela resistência à corrosão do sistema [6]. Para a camada barreira, a CPE é praticamente uma capacitância pura com valor superior a 0,96, indicando que esta parte do sistema protetivo é bastante homogênea e livre de defeitos. Portanto, foi utilizado o valor da  $CPE_b$  para estimar a espessura da camada barreira com a expressão  $C_b = \frac{\varepsilon_0 \ \varepsilon_T \ S}{\varepsilon_b}$  ( $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-14} \ F.cm^{-1}$ ,  $\varepsilon_r = 10$ ,  $S = 7 \ cm^2$ ) [11]. Após 1

dia de imersão, o valor da espessura determinada foi de aproximadamente 19 nm, que está de acordo com o encontrado na literatura [39]. Para longos tempos de exposição (superiores a 168 h), foi adicionado um componente em paralelo para descrever a resposta de EIS nas

paredes do poro (Figura 6b). Este componente pode ser omitido nos tempos de imersão iniciais porque a impedância associada às paredes do poro é extremamente alta e a impedância dos poros preenchidos com os precipitados da alumina hidratada é baixa, portanto, esta constante de tempo está fora da faixa de frequência estudada. Para tempos de imersão superiores a 168 h, a resposta capacitiva das paredes do poro não pode mais ser desprezada, no entanto, a resistência associada às paredes do poro ainda é muita alta e, por esta razão, não aparece no circuito equivalente [5, 11] (Figura 6b). A resistência R relacionada ao eletrólito nos poros e aos defeitos de uma camada intermediária aparecem em paralelo com esta capacitância [9] e em série com CPE<sub>p</sub>/R<sub>p</sub>. O valor da resistência R é muito baixo, entre 200 e 300 Ohm.cm², indicando que não impede a penetração de espécies agressivas. A resposta capacitiva das paredes do poro (C<sub>pw</sub>) é representada por um capacitor puro. O valor quase não muda com o aumento do tempo de imersão, exceto após 1008 h de imersão, quando ficou evidente a deterioração da camada anodizada. O valor da CPE<sub>b</sub> permanece quase constante durante todo o ensaio, indicando que não há variação das propriedades capacitivas da camada barreira, e que a mesma não sofre a penetração de espécies agressivas.

A Figura 7 apresenta os valores de  $R_p$  e  $R_b$  determinados pelo ajuste dos diagramas de impedância com os circuitos equivalentes da Figura 6a e 6b. A Figura 7a mostra que o valor de  $R_p$  é muito baixo logo após a anodização e aumenta com o tempo. Isto pode estar associado à selagem da camada pela formação de precipitados que ocorre pela interação com o meio agressivo [18]. Concomitantemente ocorre um lento decréscimo dos valores de  $CPE_p$  (na ordem de  $10^{-5}~\mu F.~cm^{-2}.s^{(n-1)}$ ) com o tempo de imersão. Isto é coerente com o fato da permissividade da alumina hidratada que precipita dentro dos poros ser menor que a da água livre [29]. Por outro lado, o parâmetro "n" permanece perto de 0,5, que pode estar associado com a porosidade da fase precipitada. Os valores de  $R_b$  também parecem aumentar com o tempo de imersão (Figura 7b) sugerindo o reforço da camada de óxido devido à formação de produtos de corrosão na base dos poros. Vale a pena ressaltar que a superfície fica altamente degradada, com numerosos pites, no final do ensaio (1008 h). No entanto, os valores extremamente altos da impedância em baixas frequências (superior a  $10~M\Omega.cm^2$ ) obtidos nesses ensaios indicam que estes pites são apenas superficiais, não perfurando a camada anodizada e não atingindo o substrato.

# 2.2. EIS para Alclad2024-T3 anodizado selado ou revestido com filme hibrido

Os diagramas de Bode para as amostras de Alclad anodizadas e selada com água fervente ou protegida com filme híbrido sol-gel são apresentados nas Figuras 8 e 9. Em comparação com as amostras anodizadas sem selagem (Figura 5), os diagramas para estas amostras apresentam duas constantes de tempos bem definidas desde as primeiras horas de imersão. A constante de tempo em baixas frequências é atribuída à resposta da camada barreira, e indica a efetiva resistência à corrosão do sistema [5, 6, 13]. As transformações físicas que estão ocorrendo na camada porosa são refletidas nas mudanças que ocorrem nas constantes de tempo em alta e média frequências [5] independente do pós-tratamento empregado.

Apenas um modelo de circuito equivalente foi necessário para ajustar os dados de EIS para as amostras pós-tratadas, como mostrado na Figura 10. Os modelos físicos estão de acordo com os resultados obtidos pela técnica GDOES, que mostram uma selagem parcial da camada porosa para o tratamento hidrotérmico, e a penetração do híbrido dentro dos poros da camada de anodização nas amostras protegidas com o revestimento híbrido. O circuito equivalente

está de acordo com o encontrado na literatura para o alumínio anodizado e selado [9, 13, 30, 31].

É importante observar que os valores de n associados à resposta capacitiva do óxido dentro dos poros (CPE<sub>p</sub>), para as amostras seladas hidrotermicamente, foram mantidos fixos em 0,5 para diminuir o erro do ajuste. Este valor relativamente baixo está associado com a natureza complexa do hidróxido de alumínio no interior dos poros [13, 31], e pode estar relacionado à natureza porosa deste produto [13]. Para estas amostras, as propriedades da camada porosa parecem ser muito estáveis com o tempo, e praticamente nenhuma modificação foi observada na constante de tempo em altas frequências (CPE<sub>p</sub>//R<sub>p</sub>) durante todo o período de imersão. Já o diagrama de fase da Figura 8 mostra que a camada barreira (CPE<sub>b</sub>//R<sub>b</sub>) perde o comportamento capacitivo com o tempo, e o ângulo de fase decresce significativamente em baixas frequências tornando o comportamento mais resistivo. Isto é acompanhado por uma leve diminuição no módulo da impedância, indicando a deterioração da amostra [6].

Para a amostra pós-tratada com o filme híbrido (Figura 9), a constante de tempo em altas frequências apresenta uma faixa de frequência maior se comparada com as amostras seladas hidrotermicamente. Já a constante de tempo em baixas frequências (CPE<sub>b</sub>//R<sub>b</sub>) é deslocada para frequências mais baixas e uma grande parte não é observada na região analisada. A constante de tempo em médias frequências, atribuída à camada porosa preenchida com o filme sol-gel (CPE<sub>HL</sub>//R<sub>HL</sub>), é observada em uma grande faixa de frequência por curtos períodos de imersão, mas, muda com o tempo, sendo progressivamente dividida em dois processos facilmente diferenciáveis, provavelmente devido à perda das propriedades barreira da camada sol-gel. Isto também induz à diminuição do módulo da impedância em baixas frequências, e um ligeiro deslocamento do ângulo de fase em baixas frequências para frequências mais elevadas, indicando uma diminuição das propriedades protetivas. Esta constante de tempo torna-se novamente estável entre 168 h e 672 h devido ao boqueio na entrada dos poros pelo filme híbrido sol-gel. Com o tempo, aparece uma terceira constante de tempo em altas frequências relativa ao comportamento capacitivo das paredes do poro.

Para as amostras protegidas com a camada híbrida sol-gel, o modelo físico da interface, apresentado na Figura 10b, mostra que as mudanças que ocorrem em CPE<sub>HL</sub>//R<sub>HL</sub> são devidas às propriedades da camada sol-gel depositadas na entrada e dentro dos poros. Por outro lado, a capacitância do filme uniforme de híbrido sol-gel depositado no topo das paredes dos poros pode ser desprezada porque a espessura deste filme é, pelo menos, uma ordem de magnitude menor do que a espessura das paredes do poro, como demonstrado pela técnica GDOES. A baixa capacitância deste último tem um efeito dominante quando colocada em série com a camada de revestimento híbrido. Para esta amostra em particular, a resistência da camada barreira não pode ser estimada com precisão devido ao comportamento capacitivo em baixas frequências. Assim, sua frequência característica está bem abaixo da menor frequência empregada no estudo [5, 29], o que é evidenciado pelo fato de que no limite baixa frequência os diagramas de ângulo de fase estão na região ascendente e não mostram nenhum ponto de inflexão. Já R<sub>s</sub> é usualmente de poucos Ohms e pode ser observada apenas em frequências muito altas (acima de 10<sup>5</sup> Hz).

A Figura 11 resume os valores ajustados das resistências e capacitâncias para as amostras anodizadas seladas com água fervente ou pós-tratadas com filme híbrido sol-gel. Para as amostras seladas hidrotermicamente, os valores de R<sub>b</sub> versus o tempo de imersão em NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> são altos (Figura 11a) e se mantêm praticamente constantes para as primeiras 168 h de imersão. Após este tempo, uma acentuada diminuição é observada indicando que a camada

barreira é atacada devido à pequena proteção proporcionada pela camada porosa selada. Isto é consistente com o fato de que a camada porosa não é selada ao longo de toda a extensão dos poros como mostrado por GDOES. Portanto, é provável que após as espécies agressivas penetrarem a região selada elas possam alcançar a camada barreira danificando-a.

Na Figura 11b é possível observar, seja qual for o processo de selagem, que os valores de CPE<sub>b</sub> são muito próximos indicando que este parâmetro depende apenas do processo de anodização e é independente da etapa de pós-tratamento. Como esta CPE é muito próxima de uma capacitância pura (n<sub>b</sub> entre 0,96 e 1), e por isso inversamente proporcional à espessura da camada (aproximadamente 20 nm), a espessura da camada barreira é constante seja qual for o modo de selagem estudado, e não é afetada pelo envelhecimento devido à imersão na solução agressiva. O valor de  $R_{HL}$  das amostras protegidas pelo filme híbrido sol-gel  $(10^7 \ \Omega.cm^2)$  é particularmente alto se comparado com a resistência do poro (R<sub>p</sub>) obtida pela selagem com água ( $10^5 \ \Omega.cm^2$ ) como mostrado na Figura 11c. No entanto, esta última permanece estável com o tempo enquanto um lento decréscimo no valor de R<sub>HL</sub> é observado durante as primeiras horas de imersão, indicando a perda das propriedades barreira. O valor de R<sub>HL</sub> atinge 3.10<sup>6</sup> Ω.cm<sup>2</sup> após 168 h de imersão, tornando-se praticamente constante após este período. Os valores apresentados nesta Figura indicam que o tratamento com filme híbrido sol-gel produz um maior efeito barreira contra a penetração de espécies agressivas do que a selagem hidrotérmica. Finalmente, os valores de CPE<sub>p</sub> e CPE<sub>HL</sub> são difíceis de comparar em valores absolutos porque o comportamento não é puramente capacitivo (Figura 11d). No entanto, os valores são uma ordem de magnitude menor para as amostras protegidas com revestimento híbrido sol-gel. Esta diferença pode ser explicada em parte pela elevada espessura global do revestimento sol-gel (considerando a camada depositada na superfície e dentro dos poros) e uma pequena modificação da constante dielétrica da camada.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a proteção do AA2024 clad anodizado e póstratado com filme hibrido melhora o desempenho contra a corrosão devido à formação de um filme homogêneo na superfície, o que impede a penetração do eletrólito nos poros e preenche a camada porosa como confirmado pela caracterização morfológica da superfície.

### 3. Teste em câmara de névoa salina

Para correlacionar as tendências deduzidas pelas medidas de EIS com as propriedades de resistência à corrosão, os ensaios em câmara de névoa salina foram realizados de acordo com a ASTM B117-07 [32]. As amostras foram visualmente analisadas após diferentes tempos de exposição: 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h e 1008 h. As imagens de microscopia óptica são apresentadas na Figura 12 após 168 h, 336 h, 504 h e 672 h de exposição. Como se pode observar, as amostras não seladas foram rapidamente degradas durante o tempo de exposição. Alguns pites foram observados após apenas 168 h. Para tempos maiores de exposição, os pites aumentaram em número e em tamanho, cobrindo todo a superfície. Os resultados mostraram uma melhora significativa na resistência ao meio agressivo para as amostras anodizadas e seladas hidrotermicamente ou pós-tratadas com revestimento híbrido sol-gel. As amostras seladas com água fervente apresentaram uma boa resistência à corrosão com a aparição de apenas um pite na superfície analisada. O número de pites permaneceu baixo com o aumento do tempo de exposição. As amostras protegidas com o revestimento híbrido sol-gel apresentou um comportamento diferente. Elas foram menos sensíveis à corrosão por pites. Nenhum pite profundo foi observado até o final do ensaio, mas a aparência das amostras foi modificada com o tempo de exposição, surgindo um tipo de bolha na superfície. No final do ensaio, a superfície parece ter sido submetida a um fenômeno de descamação. O filme sol-gel fino e uniforme que inicialmente cobre o topo da superfície desaparece, mas uma pequena quantidade de filme sol-gel presente dentro da camada porosa parece ser capaz de evitar a corrosão por pite do alumínio cladeado.

## Conclusões

As camadas de anodização produzidas na liga clad AA2024-T3 em banho ácido tartáricosulfúrico (TSA) foram caracterizadas morfologicamente por FE-SEM e GDOES e eletroquimicamente por EIS. Os perfis GDOES mostraram que a selagem com água por 25 min não é suficiente para selar completamente toda a camada porosa, embora este tempo de selagem seja suficiente para atender os padrões de qualidade industrial. A comparação da selagem hidrotérmica e o tratamento pelo revestimento sol-gel destacam resultados promissores obtidos por essa nova técnica. A deposição do revestimento sol-gel permite uma cobertura uniforme em toda a superfície selando a entrada da camada porosa e preenchendo os poros. O comportamento de corrosão avaliado pelas medidas de EIS revelam que o filme anódico protegido com o revestimento sol-gel aumenta fortemente as propriedades barreiras da camada porosa comparada à selagem hidrotérmica. Estes resultados foram confirmados pelo ensaio em câmara de névoa salina, no qual as amostras pós-tratadas com filme sol-gel foram menos sensíveis à corrosão por pites. Este comportamento pode ser explicado pela presença do filme sol-gel dentro da camada porosa. Para longos tempos de exposição (> 332 h), observou-se a formação de bolhas na superfície devido à delaminação da camada de solgel.

## Agradecimentos

R.P.B. Hernández e V.R. Capelossi gradecem ao CNPq e à CAPES pelas respectivas bolsas de pós-doutorado. Este estudo foi financiado pelo projeto CAPES/WBI (012/10). Isaline Recloux agradece a FRIA (Fundo para Formação e Pesquisa da Indústria e Agricultura) pelo financiamento. Este estudo também contou com a colaboração da Opti2mat "Programa de Excelência" financiado pela região Wallonne (Bélgica). Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Campinas-SP, Brasil, pelas imagens de FE-SEM e Alex Lanzutti da Universidade de Udine (Itália) pelos perfis de GDOES. Os autores também agradecem Francesca D'Emidio pelo suporte nos ensaios em câmara de névoa salina (salt-spray).

## Referências bibliográficas

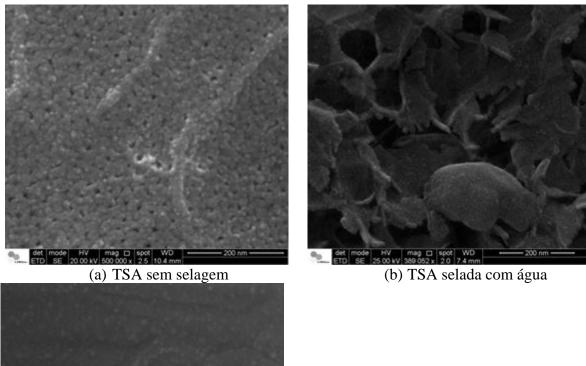
- (1) GARCIA-HERAS, M., JIMENEZ-MORALES, A., CASAL, B., GALVAN, J.C., RADZKI, S., VILLEGAS, M.A. Preparation and electrochemical study of cerium—silica solgel thin films. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 380, N. 1-2, p. 219-224, Outubro de 2004.
- (2) ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS **Specialty Handbook**, Aluminum and Aluminum Alloys, Davis & Associates, ASM Internationa, in: J.R. Davies (Ed.), 1993.

- (3) CAMPESTRINI, P., TERRYN, H., HOVESTAD, A., de WIT, J.H.W., Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, **Surface and Coatings Technology**, v. 176, N. 3, p. 365-381, Janeiro de 2004.
- (4) PETROYIANNIS, P.V., PANTELAKIS, S.G., HAIDEMENOPOULOS, G.N., Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 44, N. 1, p. 70-81, Setembro de 2005.
- (5) GARCÍA-RUBIO, M., de LARA, M.P., OCÓN, P., DIEKHOFF, S., BENEKE, M., LAVÍA, A., GARCÍA, I. Effect of postreatment on the corrosion behaviour of tartaric—sulphuric anodic films. **Electrochimica Acta**, v. 54, N. 21, p. 4789-4800, 30 de Agosto de 2009.
- (6) MANSFELD, F., KENDIG, M.W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, N. 4, p. 828-833, 1988.
- (7) BARTOLOMÉ, M.J., LÓPEZ, V., ESCUDERO, E., CARUANA, G., GONZÁLEZ, J.A. Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, N. 14-15, p. 4530-4537, 10 de Abril de 2006.
- (8) SULKA, G.D., PARKOŁA, K.G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1880-1888, 2007.
- (9) GONZÁLEZ, J.A., LÓPEZ, V., BAUTISTA, A., OTERO, E., NÓVOA, X.R. Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 229-238, 1999.
- (10) 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. **Corrosion Science**, v. 47, p. 937-951, 2005.
- (11) BOISIER, G., PÉBÈRE, N., DRUEZ, C., VILLATTE, M., SUEL, S. FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, N. 11, p. C521-C529, 2008.
- (12) 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 **Corrosion Science**, v. 52, p. 2219-2227, 2010.
- (13) BOISIER, G., LAMURE, A., PÉBÈRE, N., PORTAIL, N., VILLATTE, M. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 3420-3426, 2009.
- (14) DOMINGUES, L., FERNANDES, J.C.S., BELO, M.C., FERREIRA, M.G.S., GUERRA-ROSA, L. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. **Corrosion Science**, v. 45, p. 149-160, 2003.
- (15) GARCÍA-RUBIO, M., OCÓN, P., CLIMENT-FONT, A., SMITH, R.W., CURIONI, M., THOMPSON, G.E., SKELDON, P., LAVÍA, A., GARCÍA, I. Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. **Corrosion Science**, v. 51 p. 2034-2042, 2009.
- (16) MA, X.Z.Y., THOMPSON, G.E., CURIONI, M., HASHIMOTO, T., SKELDOM, P., THOMSON, P., FOWLES, M. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid. **Journal of Electrochemical Society**, v. 158, N. 2, p. C17-C22, 2011.

- (17) ONO, S., SAITO, M., ASOH, H., Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 827-833, 2005.
- (18) REN, J., ZUO, Y., The anodizing behavior of aluminum in malonic acid solution and morphology of the anodic films. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 193-200, Novembro de 2012.
- (19) SULKA, G.D., STEPNIOWSKI, W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3683-3691, Maio de 2009.
- (20) SULKA, G.D., BRZÓZKA, A., ZARASKA, L., JASKUŁA, M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. **Electrochimica Acta**, 55, p. 4368-4376, Maio de 2010.
- (21) GOROKH, G., MOZALEV, A., SOLOVEI, D., KHATKO, V., LLOBET, E., CORREIG, X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1771-1780, 2006.
- (22) ARENAS, M.A., CONDE, A., DE DAMBORENEA, J.J. Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8704-8708, Dezembo de 2010.
- (23) CURIONI, P.S.M, . KOROLEVA, E., THOMPSON, G.E., FERGUSON, J. Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. **Journal of Electrochemical Society**, v. 156, N. 4, p. C147-C153, 2009.
- (24) DRUART, M.E., RICHIR, J.B., POIRIER, C., MASERI, F., GODEAU, N., LANGER, L., OLIVIER, M. Influence of sol—gel application conditions on metallic substrate for optical applications. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 46, p. 677-684, 2011.
- (25) SUEGAMA, P.H.,. DE MELO, H.G., BENEDETTI, A.V., AOKI, I.V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2655-2662, 2009.
- (26) ROMANO, A.P., FEDEL, M., DEFLORIAN, F., OLIVIER, M.G. Silane sol—gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 695-702, Dezembro de 2011.
- (27) SAKAI, R.T., DI DA CRUZ, F.M.L., DE MELO, H.G., BENEDETTI, A.V., SANTILLI, C.V., SUEGAMA, P.H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288-301, 2012.
- (28) DU, Y.J., DAMRON, M., TANG, G., ZHENG, H., CHU, C.J., OSBORNE, J.H. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 226-232, 2001.
- (29) VAN DER LINDEN, B., TERRYN, H., VEREECKEN, J., Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 798-803, Setembro de 1990.
- (30) HUANG, Y., SHIH, H., HUANG, H, DAUGHERTY, J., WU, S., RAMANATHAN, S., CHANG, C., MANSFELD, F. Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Corrosion Science**, v. 50, p. 3569-3575, 2008.
- (31) ZHAO, X.H., ZUO, Y., ZHAO, J.M., XIONG, J.P., TANG, Y.M. A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6846-6853, 2006.

- (32) ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIALS, **ASTM B117-07a** Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, in, 2007.
- (33) WEFERS, K. Aluminium, v. 49, p. 553-561, 1973.
- (34) FURNEAUX, R.C., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C. An electronoptical study of the conversion coating formed on aluminium in a chromate/fluoride solution. **Corrosion Science**, v. 19, N. 1, p. 63-71, 1979.
- (35) LOPEZ, V., BARTOLOMÉ, M.J., ESCUDERO, E., OTERO, E., GONZALEZ, J.A. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. **Journal of Electrochemical Society**, v. 153, N. 6, p. B75-B82, 2006.
- (36) GONZALEZ, J.A., LÓPEZ, V. OTERO, E., BAUTISTA, A. Postsealing Changes in Porous Aluminum Oxide Films Obtained in Sulfuric Acid Solutions. **Journal of Electrochemical Society,** v. 147, N. 3, p. 984-990, 2000.
- (37) HITZIG, J, JÜTTNER, K., LORENTZ, W.J., PAATSCH, W. AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. **Journal of Electrochemical Society**, v. 133, p. 887-892, 1986.
- (38) WOOD, A.J.B.G.C. Trans. Inst. Met. Finish, v. 84, p. 189, 1966.
- (39) MARZOCCHI, V., IGLESIAS-RUBIANES, L., THOMPSON, G.E., BELLUCCI, F. The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of aa2024-t3 alloy in sulphuric acid. **Corrosion Reviews**, v. 25, p. 461-473, 2007.

## **FIGURAS**



(c) TSA pós-tratada com híbrido

Figura 1 – Micrografias de FE-SEM da liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em banho TSA a) sem selagem, b) selada hidrotermicamente e c) protegida com híbrido sol-gel.

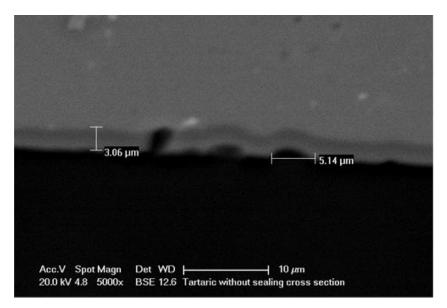
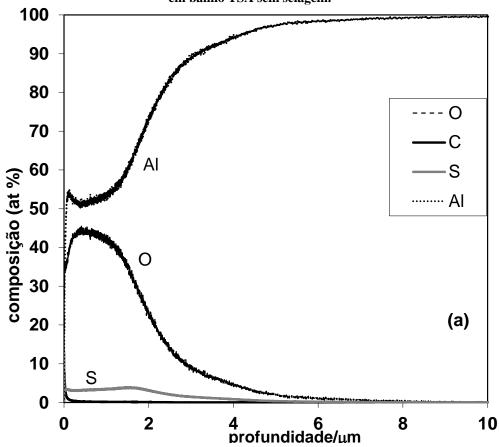
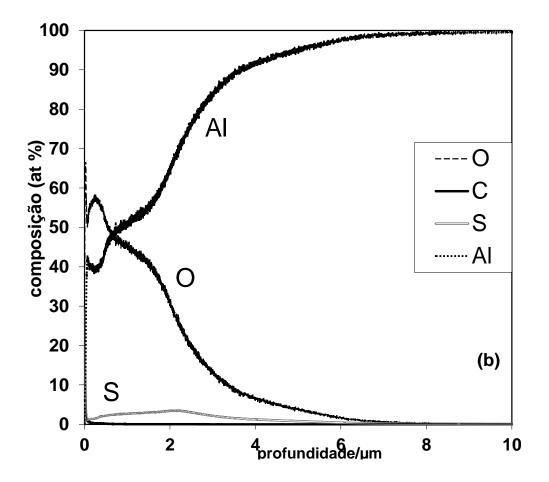


Figura 2 — Micrografia de SEM da seção transversal da amostra da liga AA 2024-T3 cladeada e anodizada em banho TSA sem selagem.





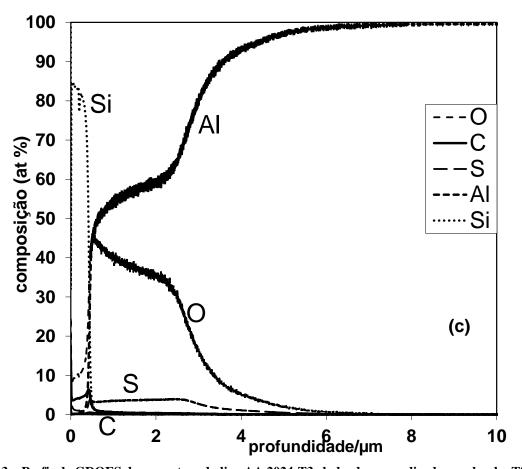


Figura 3 – Perfis de GDOES das amostras da liga AA 2024-T3 cladeadas e anodizadas em banho TSA: a) sem selagem, b) seladas hidrotermicamente e c) protegidas com revestimento híbrido sol-gel.

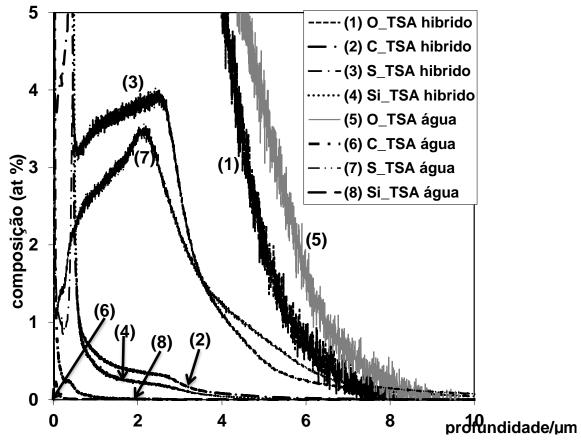


Figura 4 – Comparação dos perfis de GDOES do C, O, Si e S para as amostras de AA 2024-T3 cladeadas e anodizadas em banho TSA seladas hidrotermicamente ou protegidas com revestimento híbrido sol-gel.

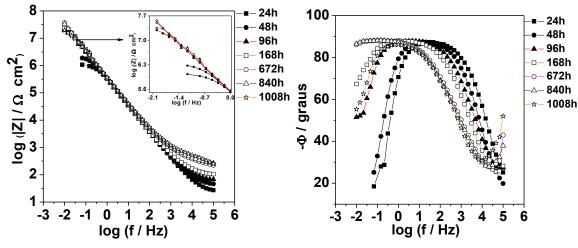


Figura 5 — Diagramas de Bode, módulo da impedância e ângulo de fase, com o tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>para a liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em TSA. Amostra sem selagem.

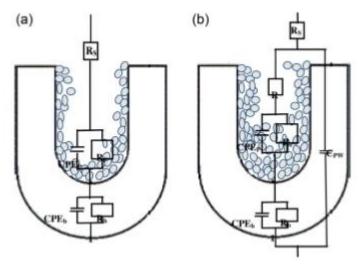


Figura 6 – Modelos de circuito equivalente usados para ajustar o comportamento de EIS em solução aquosa de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> da liga AA2024-T3 cladeada e anodizada sem selagem: a) até 168 h de imersão e b) acima de 168 h até 1008 h de imersão

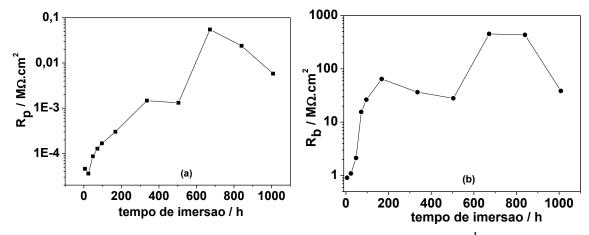


Figura 7: Variação de  $R_p$  e  $R_b$  por tempo de imersão em solução de NaCl 0,5 mol. $L^{-1}$  para a liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em banho de TSA e sem selagem.

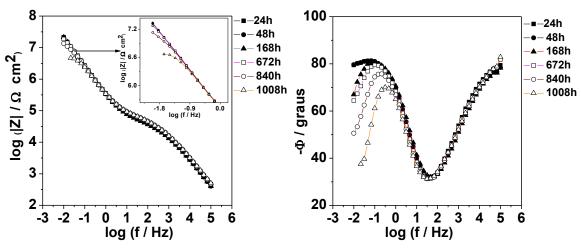


Figura 8 — Diagramas de Bode, módulo de impedância e ângulo de fase, versus tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,5 mol.L¹ para a liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em TSA e selada hidrotermicamente.

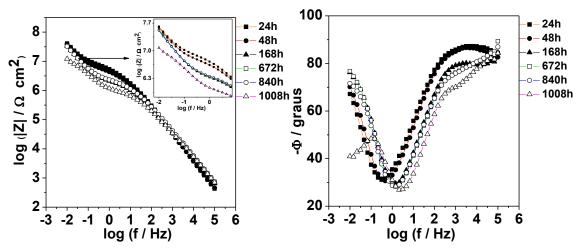


Figura 9 — Diagramas de Bode, módulo de impedância e ângulo de fase, versus tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> para a liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em TSA e pós-tratada com o híbrido sol-gel. .

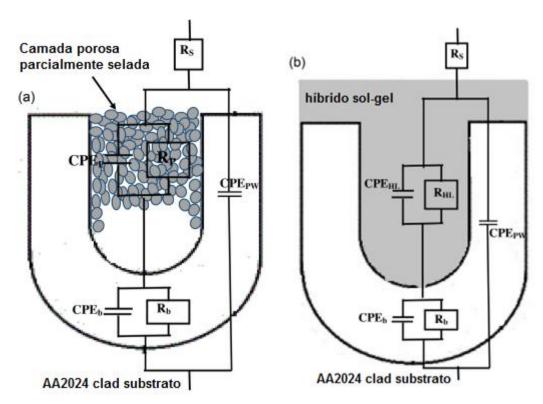


Figura 10 – Modelos físicos e circuitos equivalentes usados para ajustar o comportamento de EIS em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> da liga AA2024-T3 cladeada e anodizada em TSA: a) selada hidrotermicamente, b) pós-tratada com revestimento hibrido sol-gel.

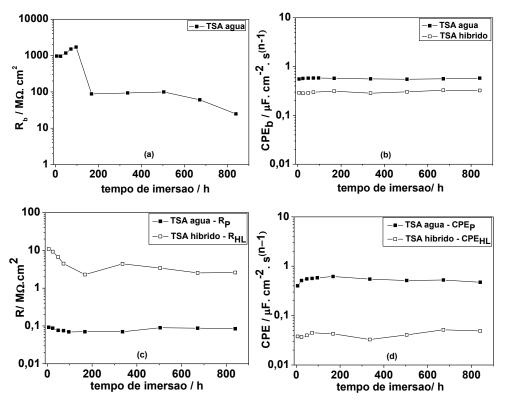
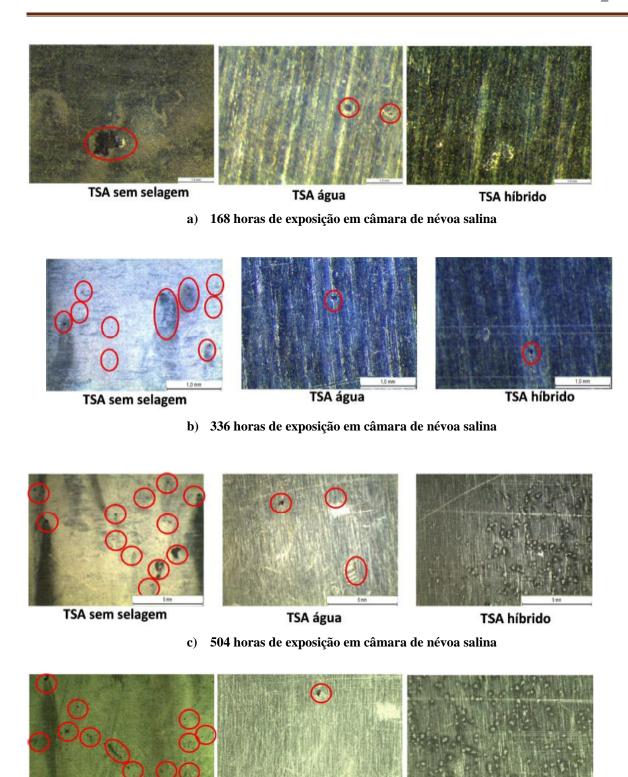


Figura 11- Valores de (a)  $R_b$ , (b)  $CPE_b$ , (c)  $R_p$  e  $R_{HL}$  e (d)  $CPE_p$  e  $CPE_{HL}$  com o tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> para amostras da liga AA 2024-T3 cladeadas e anodizadas em TSA e seladas hidrotermicamente ou pós-tratadas com filme híbrido sol-gel,.



d) 672 horas de exposição em câmara de névoa salina

Figura 12 – Imagens de microscopia óptica de amostras da liga AA 2024-T3 cladeadas e anodizadas em TSA obtidas após a) 168 h, b) 336 h, c) 504 h e d) 672 h de exposição na câmara de névoa salina.

TSA água

TSA sem selagem

TSA híbrido