

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).

Comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3 anodizada em ácido sulfúrico e tartárico e protegida com híbrido Sol-Gel

Rocio del Pilar Bendezu Hernandez¹, Vera Rosa Capelossi², Anne-Pascale Romano³, Marie-Georges Olivier⁴, Hercílio Gomes de Melo⁵

Abstract

Al alloys are often used in aerospace industry due to their high mechanical strength and low weight. To improve the corrosion resistance, these alloys require different surface treatments such as anodizing which has been held in chromic acid baths. The anodic layers produced in such baths provide excellent corrosion protection and also offer a good basis for anchoring painting systems. However, due to environmental and toxicological problems associated with Cr (VI) ions, this type of treatment must be completely prohibited from commercial use in the forthcoming years. A possible alternative is sulfuric acid anodizing (SAA). However, it has been proved that this process significantly reduces the fatigue resistance of the anodized material. To circumvent this drawback the SAA bath has been modified with additives including boric and tartaric acids. To further increase the corrosion resistance of the anodized layer, pores can be sealed in boiling water. However, this process cannot be used when the protection system includes the application of paints, such as in the aerospace industry. In the present study, the corrosion behavior in NaCl 0.1 mol.L⁻¹ of AA2024-T3 anodized in a tartaric sulfuric acid (TSA) bath and sealed in boiling water or protected with a hybrid coating layer obtained by the sol-gel technology was compared. The impedance tests show that the application of the hybrid coating after anodizing greatly increases the corrosion resistance due to a better pore filling.

Keywords: AA2024-T3, Anodizing, TSA, EIS, Hybrid sol-gel

Resumo

As ligas de Al são frequentemente usadas na indústria aeronáutica devido à sua elevada resistência mecânica e baixo peso. Para melhorar a resistência à corrosão, estas ligas requerem diferentes tratamentos de superfície, como a anodização, que tem sido realizada em banhos de ácido crômico. A camada produzida na anodização à base de Cr (VI) proporciona uma excelente proteção contra a corrosão e também serve de base para a ancoragem de sistemas de pintura. No entanto, devido a problemas ambientais e toxicológicos associados ao Cr(VI) este tipo de tratamento deve ser banido do uso industrial. Uma possível alternativa é a anodização

¹Dr.Dep de Engenharia Química da EPUSP

²Dr.-Dep de Engenharia Química da EPUSP

³Dr.-Pesquisador - Université de Mons, Faculty of Engineering, Materials Institute

⁴Ph.D-Professor - Université de Mons, Faculty of Engineering, Materials Institute

⁵Ph.D-Professor - Dep de Engenharia Química da EPUSP

em ácido sulfúrico (SAA). Porém tem sido comprovado que este processo reduz significativamente a resistência à fadiga do material anodizado. Para contornar este problema, são adicionados aditivos ao banho de anodização entre eles os ácidos bórico e tartárico. Uma das maneiras de aumentar a resistência à corrosão de ligas de Al anodizadas consiste na selagem dos poros em água fervente, porém este processo não pode ser utilizado quando o sistema de proteção inclui a aplicação de pinturas, como é o caso da indústria aeroespacial. Neste trabalho, o comportamento de corrosão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ da liga AA2024-T3 anodizada e selada em água fervente ou protegida com uma camada de revestimento híbrido obtido pela tecnologia sol-gel foi comparado. Os ensaios de impedância indicam que a aplicação do revestimento híbrido após a anodização aumenta consideravelmente a resistência à corrosão devido a um melhor preenchimento dos poros.

Palavras-chaves: AA2024-T3, Anodização, TSA, EIS, Híbrido sol-gel

Introdução

As ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica, AA2024-T3 e AA7475-T7, possuem alta resistência mecânica e baixa densidade. Esta elevada resistência mecânica deve-se à adição de elementos de liga na microestrutura e a uma sequência complexa de tratamentos termomecânicos, gerando uma microestrutura complexa. Assim estas ligas apresentam diferentes tipos de intermetálicos (IM) em suas microestruturas cujas atividades eletroquímicas são diferentes da matriz. Isto dá origem a microcélulas galvânicas, gerando problemas de corrosão localizada, principalmente em meios contendo cloretos [1-4]. Desta maneira, estes metais dificilmente são utilizados industrialmente sem um sistema de proteção contra a corrosão, principalmente a liga AA2024-T3 que possui uma densidade de IMs superficial e volumétrica particularmente elevada [5]. É, portanto, necessário proteger esta liga contra a corrosão. Uma das metodologias mais comuns utilizadas para atingir este objetivo é a anodização. Na indústria aeroespacial, este processo é realizado em soluções contendo ácido crômico e produz camadas que proporcionam excelente proteção contra corrosão [6]. Apesar de reconhecidamente eficiente, a anodização crômica gera resíduos contendo Cr(VI), os quais causam danos ao meio ambiente e são prejudiciais para a saúde humana, sendo os mesmos classificados como cancerígenos pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA [7].

A anodização em ácido sulfúrico (SAA) tem se estabelecido como alternativa à anodização em ácido crômico [8-9]. Porém, é reportado que esta provoca uma redução mais importante na resistência à fadiga da liga que outros tipos de anodização [10-11] podendo atingir 40 % em peças com sessões mais espessas [12]. Para tentar suplantar este problema, modificantes têm sido adicionados ao eletrólito. Domingues *et al.*[13] mostraram que a anodização da liga AA2024-T3 em solução sulfúrico/bórico/borato reduz em apenas 2 % a resistência à fadiga em relação à anodização em ácido crômico, sem comprometimento da resistência à corrosão para fins práticos. Cree *et al.*[14] indicam que a combinação da SAA com uma etapa envolvendo ácido fosfórico tem efeito desprezível sobre o desempenho de fadiga do substrato de Al. Já Cai *et al.*[15] sugerem que a anodização bórico/sulfúrica não reduz os limites de fadiga de ligas de Al, contrariamente ao que ocorre com a anodização crômica e a SAA, esta última apresentando os piores resultados.

O ácido tartárico também tem sido adicionado ao ácido sulfúrico na anodização do Al. Como

outros ácidos orgânicos [16], este parece ser capaz de produzir filmes anódicos com elevado grau de organização [17]. A anodização ácida tartárico-sulfúrica (*tartaric-sulfuric anodizing* - TSA) foi escolhida na Europa para substituir a anodização crômica [18] e, pelo interesse industrial, existem diversos trabalhos onde a morfologia e a resistência à corrosão de ligas de Al anodizadas neste meio foram investigadas. Em alguns destes trabalhos, visando aumentar a resistência à corrosão, pós-tratamentos foram adotados [19-20]. No que concerne à redução da resistência à fadiga, na revisão de literatura, nenhum trabalho específico foi encontrado onde esta propriedade tenha sido avaliada em TSA. Porém, Lee *et al.*[21] indicam que a resistência à fadiga da liga Al 7050-T7451 anodizada apenas em ácido tartárico é superior à determinada na anodização em ácido crômico ou na SAA; no que se refere à resistência à corrosão sob fadiga os autores indicam que a resistência da liga é similar para os três tipos de anodização.

Neste trabalho comparou-se, utilizando medidas de EIS, a resistência à corrosão da liga AA2024 -T3 anodizada em TSA e selada com água fervente ou protegida com híbrido orgânico-inorgânico produzido pela metodologia sol-gel. O híbrido foi produzido a partir da hidrólise do tetraetiletóxisilano (TEOS) com o 3-glicidóxi propiltrimetóxisilano (GPTMS). O grupo funcional glicidóxi presente no GPTMS (precursor orgânico) é compatível com as pinturas epóxi utilizadas nas pinturas das aeronaves.

Metodologia

A liga de alumínio AA2024 -T3 foi fornecida pela SONACA S.A. (Gosselies, Bélgica). A partir das chapas foram cortados corpos de prova (CDP) de 5 cm x 10 cm x 0,126 cm, que foram desengraxados durante 10 min em banho de ultrassom com acetona, e posteriormente lavados abundantemente com água destilada. Em seguida os CDPs eram submetidos à seguinte sequência de tratamento para desengraxe-desoxidação:

1. Imersão em banho alcalino comercial (Turco 4215 NCLT) a temperatura de 50 °C por um período 10 min;
2. Imersão em banho alcalino (NaOH, 40 g.L⁻¹) a 40 °C por 30 s;
3. Imersão em banho ácido livre de cromato (Turco Smuttgo) à temperatura ambiente durante 15 s para limpeza da superfície.

Entre cada etapa as amostras foram lavadas abundantemente com água deionizada.

O processo de anodização foi executado em TSA. O banho foi preparado com 40 g.L⁻¹ H₂SO₄ + 80 g.L⁻¹ C₄H₆O₆ e a anodização realizada a tensão constante de 14 V (densidade de corrente entre 0,32 A.dm⁻² e 0,35 A.dm⁻²) durante 20 min na temperatura de 37 °C. Ao término do procedimento, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e, em seguida, seladas durante 25 min em água deionizada em ebulição ou então protegidas com um revestimento híbrido orgânico-inorgânico aplicado pelo processo sol-gel.

A solução de hidrólise do híbrido foi preparada pela mistura de GPTMS (precursor orgânico, Aldrich), TEOS (precursor inorgânico, Aldrich), água e álcool nas seguintes proporções volumétricas 20:10:60:10 (v/v), e acidificada a pH entre 2,0 e 2,5 com ácido acético. Esta solução foi hidrolisada durante no mínimo 2 h, sob agitação constante, a fim de permitir a hidrólise dos precursores. As amostras anodizadas foram imersas verticalmente na solução hidrolisada por *dip-coating* (CONSTRUMAQ) com velocidade de imersão e de emersão de 10 cm.min⁻¹, sendo mantidas imersas durante 2 min.

Após a remoção do excesso de híbrido depositado, a amostra era curada durante uma hora a 150 ° C.

A resistência à corrosão das amostras foi acompanhada por medidas de EIS realizadas no potencial de circuito aberto. Para controle do potencial e registros dos diagramas foi utilizado um equipamento Gamry Reference 600. Os experimentos foram realizados aplicando uma amplitude de perturbação de 15 mV (rms), com taxa de aquisição de seis pontos por década e numa faixa de frequência de 65 kHz a 10 mHz. Foi acompanhada a variação da impedância em função do tempo de contato com uma solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ naturalmente aerada e sem agitação. A avaliação quantitativa dos resultados de impedância foi realizada pelo ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes (CE).

Resultados e discussão

Comportamento de EIS

A Figura 1 apresenta a resposta de EIS para a liga anodizada sem selagem até 96 h de imersão no eletrólito teste. Os diagramas de Nyquist são caracterizados por dois arcos capacitivos bem definidos, cujos diâmetros diminuem com o tempo de imersão indicando o ataque da camada de óxido pelo meio agressivo. Já os diagramas de ângulo de fases de Bode permitem verificar a presença de três constantes de tempo nos ensaios realizados até 48 h, sendo uma delas um ombro em frequências elevadas, que não pode ser visualizado adequadamente na representação de Nyquist.

Os testes de impedância indicam uma forte queda da resistência à corrosão após 24 h de ensaio. Verifica-se também que, após 48 h de imersão, a impedância da amostra é da mesma ordem de grandeza daquela apresentada pela liga AA2024-T3 após 1 h de imersão no eletrólito teste.

FIGURA 1.

Os diagramas apresentados na Figura 1 foram ajustados com os CEs apresentados na Figura 2, os quais se encontram associados aos modelos físicos das interfaces. No modelo físico adotado considera-se que quando uma camada anodizada não selada é exposta a um meio agressivo, o poro é preenchido por este, provocando a dissolução da alumina anidra da parede do poro e sua precipitação como alumina hidratada no interior do poro, resultando no alargamento do poro e eventual bloqueio do mesmo [23]. Nos diagramas de impedância, a constante de tempo associada a este fenômeno ocorre em altas frequências, e no CE da Figura 2 ela foi ajustada pelo conjunto CPE_p/R_p , que não é mais detectado no ensaio realizado após 96 h, indicando uma grande deterioração do sistema. As constantes de tempo em frequências intermediárias e baixas foram atribuídas, respectivamente, a resposta da camada barreira e às reações de corrosão na interface, e foram ajustados pelos componentes CPE_b/R_b e CPE_{corr}/R_{corr} . Para esta condição de tratamento a resposta de impedância da parede dos poros não é detectada devido à baixa impedância global do sistema.

A Figura 3 apresenta a variação das componentes resistivas dos CEs em função do tempo de imersão. Verifica-se uma grande diminuição de R_p nas primeiras 72 h de ensaio, sendo que esta componente não é mais detectada no experimento realizado após 96 h, indicando uma

grande deterioração da camada porosa. No que concerne a R_b e R_{corr} observou-se um decréscimo até 72 h de ensaio com posterior estabilização, provavelmente devido à precipitação de uma camada de produtos de corrosão na superfície em função do elevado grau de deterioração da amostra.

FIGURA 2

FIGURA 3

A Figura 4 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode em função do tempo de ensaio para a amostra anodizada em TSA e selada com água em ebulição. Em comparação com os resultados apresentados na Figura 1, verifica-se que o processo de selagem melhora o desempenho em termos de proteção contra corrosão, aumentando a impedância e a estabilidade do sistema, que pôde ser ensaiado por maior período de tempo antes da deterioração excessiva da amostra. Os diagramas de ângulo de fases de Bode são caracterizados por três constantes de tempo durante todo o período de ensaio. As variações que ocorrem nas paredes dos poros da camada porosa são refletidas na constante de tempo em frequências acima de 10^4 Hz. Por sua vez a constante de tempo em frequências intermediárias está associada aos fenômenos que ocorrem na camada de selagem enquanto as propriedades da camada barreira são refletidas na região de baixas frequências. A Figura 5 apresenta o CE utilizado para ajustar os diagramas de impedância da Figura 4, o mesmo está associado ao modelo físico da interface. Verifica-se que para ajustar a constante de tempo em altas frequências foi necessário considerar a presença de um elemento resistivo (R) em paralelo com a capacitância das paredes dos poros (CPE_{pw}). Esta resistência está associada à formação de produtos de corrosão não protetores sobre a região selada, e já foi utilizada por outros autores [22] para ajustar a resposta de EIS do Al anodizado.

FIGURA 4

FIGURA 5

A variação dos elementos resistivos em função do tempo de imersão para a amostra anodizada em TSA e selada em água fervente está apresentada na Figura 6. Observa-se que a resistência da camada de produtos de corrosão (R) depositada sobre a entrada dos poros selados, é de apenas algumas centenas de Ohms, confirmando que a mesma não é protetora, e que seu valor permanece aproximadamente constante com o tempo de imersão. No que se refere à resistência dos poros (R_p), a mesma decresce inicialmente, indicando a penetração da água e de espécies agressivas, e, posteriormente, a partir do ensaio realizado com 196 h de imersão, aumenta. Este comportamento indica a ocorrência de um processo de autosselagem que contribui para o aumento da resistência à corrosão. Gonzalez et al. [23] reportam que a penetração do eletrólito no interior do poro de camadas de Al anodizadas parcialmente seladas pode levar à formação de baierita. Quando a solução no interior dos poros se torna saturada com esta espécie ocorre a precipitação, levando a um processo de autosselagem ou mesmo de obstrução completa do poro [23] acarretando em um aumento da impedância. A resistência da camada barreira (R_b) cai levemente no início do ensaio e posteriormente, acompanhando o processo de autosselagem dos poros, estabiliza em valores de 10^5 ohm.cm².

FIGURA 6

A Figura 7 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode, em função do tempo de imersão na solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA e protegida com o revestimento híbrido. Os resultados mostram um comportamento muito mais estável que as demais amostras, com a impedância apresentando valores próximos a 1 MΩ.cm² após 480 h de ensaio. Os diagramas de ângulo de fases de Bode são caracterizados por três constantes de tempo durante todo o período de teste. Em trabalho recente Capelossi *et al.* [24] investigaram a resistência à corrosão da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA e protegida com revestimento híbrido TEOS + GPTMS. Os diagramas de impedância também apresentaram três constantes de tempo que, de alta para baixa frequência, foram atribuídas respectivamente às respostas: da camada porosa, do revestimento híbrido no interior dos poros da camada anodizada e da camada barreira [24], interpretação que também foi adotada no presente trabalho. Com o aumento do tempo de imersão são verificadas transformações importantes nas constantes de tempo em alta e médias frequências, indicando modificações nas propriedades do revestimento híbrido, e que se refletem em uma progressiva diminuição da impedância. Entretanto a constante de tempo em baixas frequências, associada à camada barreira, apresenta-se bastante estável, indicando que sua resistência à corrosão não está sendo afetada pela imersão no eletrólito agressivo.

FIGURA 7

A Figura 8 apresenta os CEs utilizados para ajustar os diagramas de EIS da amostra anodizada e protegida com o revestimento híbrido juntamente com os modelos físicos da interface. O CE da Figura 8(A) ajustou os diagramas obtidos até 216 h de imersão. Para esta condição, em altas frequências, apenas a resposta capacitiva da camada porosa é detectada. A partir de 240 h de imersão, quando as mudanças mais importantes são detectadas no diagrama de ângulo de fases de Bode, um elemento resistivo foi adicionado em paralelo à capacitância da camada porosa (CE da Figura 8(B)), o qual pode ser explicado pela formação de caminhos condutores na camada de híbrido depositada na superfície da liga. É importante destacar que, para todos os ajustes realizados para esta amostra a resistência da camada barreira foi extremamente elevada e acompanhada por erros excessivos. Isto indica que a constante de tempo associada à corrosão deste elemento é definida em frequências bem inferiores àquelas utilizadas no presente trabalho [19].

FIGURA 8

A Figura 9 apresenta a variação com o tempo de ensaio para os elementos de fase constante (CPE) da camada porosa, determinados pelo ajuste com circuitos equivalentes, para a liga AA2024-T3 anodizada e selada em água quente ou protegida com o revestimento híbrido. Verifica-se, durante todo o período, que esta variável apresentou menores valores na amostra protegida com o híbrido, indicando ser a mesma mais resistente à penetração pelo eletrólito agressivo. Além do mais, o valor desta CPE apresentou-se estável durante toda a duração do teste (480 h), indicando que, praticamente, não ocorre modificação de suas propriedades devido à exposição ao meio agressivo. Por sua vez, para a amostra anodizada e selada em água fervente, entre 172 h e 196 h de exposição, a CPE aumenta em aproximadamente duas ordens de grandeza, indicando uma deterioração acentuada da camada. Outro fator indicativo da estabilidade da camada porosa protegida com o revestimento híbrido foi o valor determinado para o expoente da CPE que foi muito próximo de 1 para esta amostra

(mostrando uma resposta praticamente capacitiva). Por sua vez, para a amostra selada em água fervente, este valor ficou um pouco acima de 0,8, praticamente durante todo o experimento, mostrando uma distribuição de constantes de tempo, sendo este fator indicativo da não homogeneidade da camada.

FIGURA 9

Na Figura 10, está apresentada a variação com o tempo de ensaio da resistência do poro para a amostra selada em água fervente (R_p), e da resistência da camada de híbrido (R_{HL}) para a amostra protegida com o sol-gel. A figura mostra que, no início do período de exposição, R_{HL} é mais de duas ordens de grandeza maior que R_p , indicando um nível de proteção nitidamente superior. Isto foi confirmado durante a realização do ensaio, pois, embora tenha sido verificado um decréscimo contínuo no valor desta variável, ao término do experimento (20 dias) R_{HL} ainda apresentava valor superior ao de R_p após 24 h de ensaio. Capelossi *et al.* [24] mostraram por GDOES que o híbrido sol-gel penetra no interior dos poros da camada de anodização produzida na liga AA2024-T3 clad. Os resultados apresentados na Figura 10 indicam que o mesmo tipo de comportamento ocorre na liga não cladeada, embora nenhum tipo de caracterização superficial tenha sido realizada.

FIGURA 10

A comparação entre as grandezas CPE_p e CPE_{HL} é difícil, pois os comportamentos não foram puramente capacitivos e as mesmas são originadas de processos diferentes. Entretanto, no início do experimento, CPE_{HL} apresentou valores aproximadamente uma ordem de grandeza inferior a CPE_p . Além do mais, durante o decorrer do ensaio, a primeira apresentou comportamento muito mais estável que a segunda, confirmando o efeito positivo do tratamento com híbrido para a resistência à corrosão da liga AA2024-T3 anodizada.

Conclusões

No presente trabalho a EIS foi utilizada para comparar as resistências à corrosão da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e selada em água fervente ou protegida com revestimento híbrido sol-gel. Os resultados mostraram que o pós-tratamento com o híbrido sol-gel melhora fortemente a resposta de impedância do sistema. O ajuste com CE mostrou que o híbrido protege a camada porosa, diminuindo sua velocidade de deterioração, e que também bloqueia os poros de maneira mais efetiva protegendo a camada barreira contra o ataque das espécies agressivas.

Referências bibliográficas

1. QUEIROZ F.M., MAGNANI M., COSTA I., DE MELO H.G. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media, **Corrosion Science**, v.50, p. 2646-2657, 2008.
2. LIU X.F., ZHAN J., LIU Q.J. The influence of tensile stress on electrochemical noise from aluminum alloy in chloride media, **Corrosion Science**, v.51, p. 1460-1466, 2009.
3. BETHENCOURT M., BOTANA F.J., CANO M.J., MARCOS M., SÁNCHEZ-AMAYA J.M., GONZÁLEZ-ROVIRA L. Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous

- solutions of NaCl. Part I: Corrosion mechanisms, **Corrosion Science**, v. 51, p. 518-524, 2009.
4. BOUSQUET E., POULON-QUINTIN A., PUIGGALI M., DEVOS O., TOUZET M. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint, **Corrosion Science**, v.53 , p. 3026-3034, 2011.
 5. WEI R. P., LIAO C. M., GAO M. Metallurgical and Materials Transactions A, V. 29A, p. 1153-1160, 1998.
 6. MANSFELD F. and KENDIG M.W. Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135(4), p. 828-833, 1988.
 7. EAP Chromium (VI) (CASRN 18540-29-9), available online at <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0144.htm>
 8. VIEJO F., ABURAS Z., COY A. E., GARCIA-GARCIA F. J., LIU Z., SKELDON P. and THOMPSON G. E. Performance of Al alloys following excimer LSM—anodising approaches, **Surf. Interf. Anal.**, v.42, p.252-257, 2010.
 9. FELIU S. Jr., BARTOLOMÉ M. J., GONZÁLEZ J. A., LÓPEZ V., FELIU S., Passivating oxide film and growing characteristics of anodic coatings on aluminium alloys. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, p. 2755-2762, 2008.
 10. J.-P. Cai, B. Li, M.-H. Liu, J.-J. Xiong, L. Zheng, *J. Aeronaut. Mat.*, 27 (2), 25, 2007;
 11. SHAHZAD M., CHAUSSUMIER M., CHIERAGATTI R., MABRU C., REZAI-ARIA F. Effect of sealed anodic film on fatigue performance of 2214-T6 aluminum alloy, **Surf. Coat. Technol.**, v.206, p.2733-2739, 2012
 12. RATEICK R. G. Jr., GRIFFITH R. J, HALL D. A., THOMPSON K. A. Relationship of microstructure to fatigue strength loss in anodised aluminium–copper alloys, **Mat. Sci. Technol.**, v.2, n.10, p.1227-1235, 2005.
 13. DOMINGUES L., FERNANDESA J.C.S, DA CUNHA BELOA M., FERREIRA M., GUERRA-ROSA L. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. **Corrosion Science**,v. 45(1), p. 149-160, 2002.
 14. A. M. Cree, M. Devlin, G. Critchlow, T. Hirst, **Trans. Inst. Met. Finish.**, 88(6), 303, 2010
 15. J.-P. Cai, B. Li, M.-H. Liu, J.-J. Xiong, L. Zheng, **J. Aeronaut. Mat.**, 27 (2), 25, 2007.
 16. SULKA G. D., BRZOZKA A., ZARASKA L., JASKULA M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays, **Electrochim. Acta**, n.55, p. 4368-4376, 2010.
 17. 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, **Electrochim. Acta**, n.52, p.1771-1780, 2006
 18. MA X. Z. Y., THOMPSON G. E., CURIONI M., HASHIMOTO T., SKELDON P., THOMPSON P., FOWLES M. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid, **J. Electrochem. Soc.**, v.158, C17-C22, 2011
 19. 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**, n.54, p.4789-4800, 2009.
 20. GARCÍA-RUBIO, 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.**, n. 51, p.2034-2042, 2009.

21. LEE E., JEONG Y., KIM S. S-N Fatigue Behavior of Anodized 7050-T7451 Produced in Different Electrolytes, **Metallurgical and Materials Transactions A.**, v. 43, 2002-2011, 2012
22. 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**, n. 29, p. 229–238, 1999.
23. GONZALEZ V.L.J.A., OTERO E., BAUTISTA A. Post-sealing changes in porous aluminium oxide films obtained in sulfuric acid solutions, **Journal of Electrochemical Society**, n 147, B75–B82, 2000.
24. 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. **Electrochimica Acta**, In Press, 1, 2013.

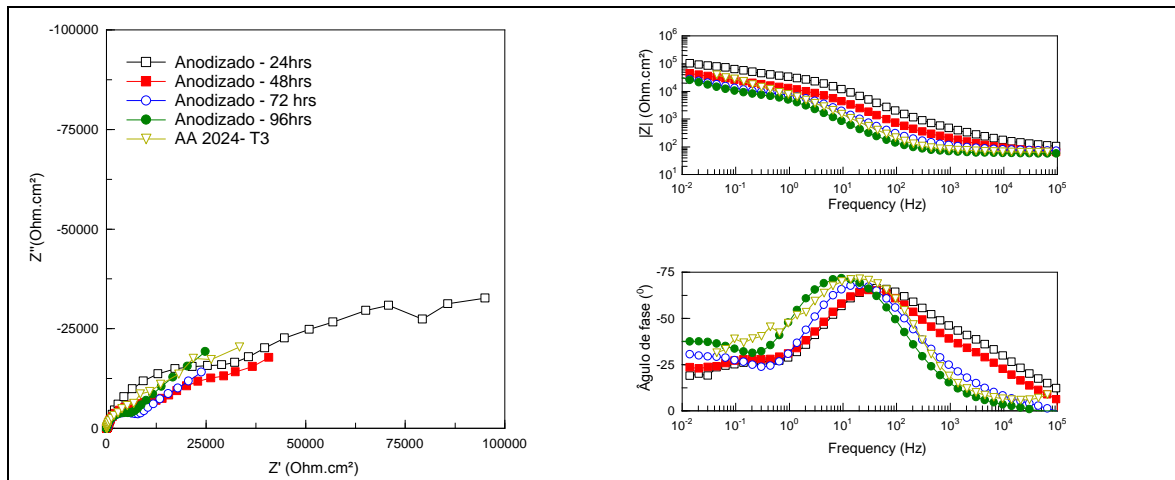


Figura 1 - Diagramas de Nyquist e de Bode em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para amostra da liga AA 2024-T3 anodizada em TSA. Como referência está apresentado um diagrama para a liga AA 2024-T3 após 1 hora de imersão.

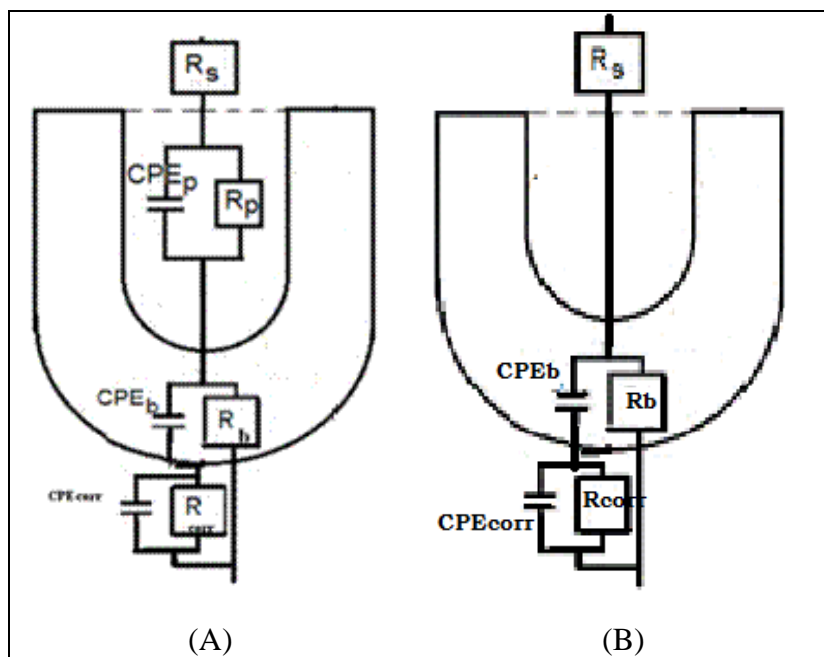


Figura 2 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos diagramas de EIS para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA (A) até 72 h e (B) 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

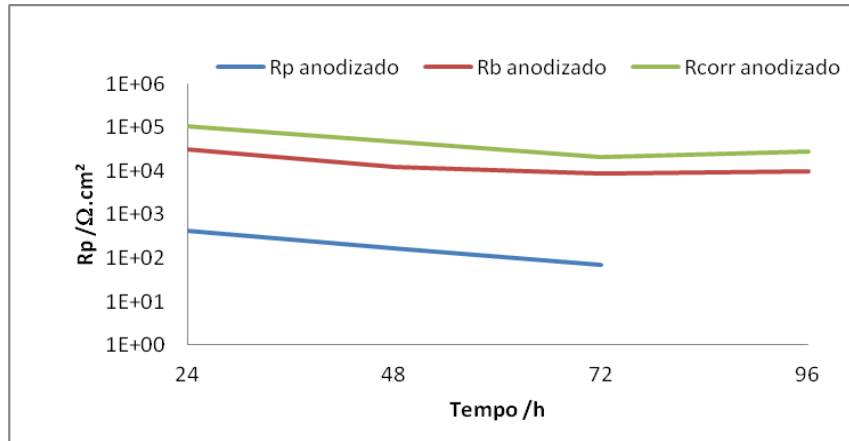


Figura 3 - Variação das componentes resistivas dos CE's da Figura 2 com o tempo de imersão em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. Resultados do ajuste para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA.

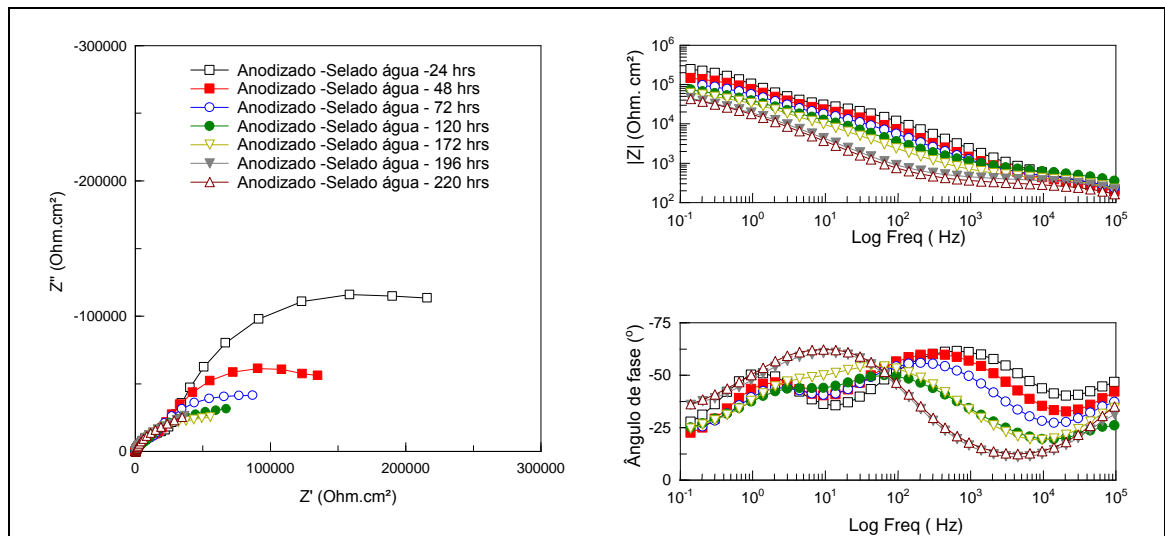


Figura 4 Diagramas de Nyquist e de Bode em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para amostra da liga AA2024-T3 anodizada em TSA e selada com água.

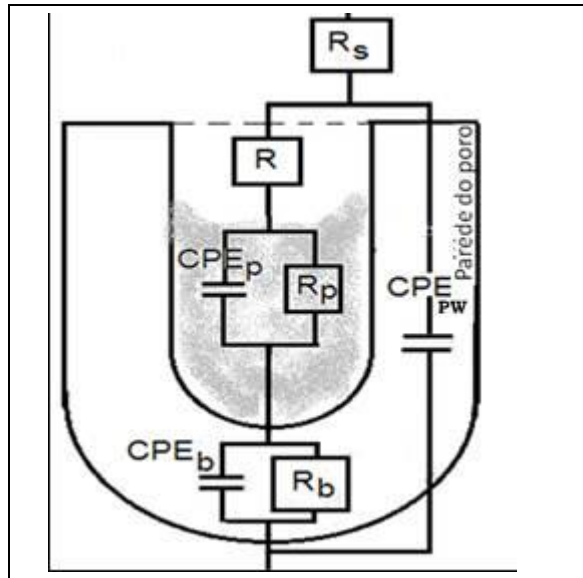


Figura 5. Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de EIS da amostra da liga AA 2024 T3 anodizada em TSA e selada com água em ebulição

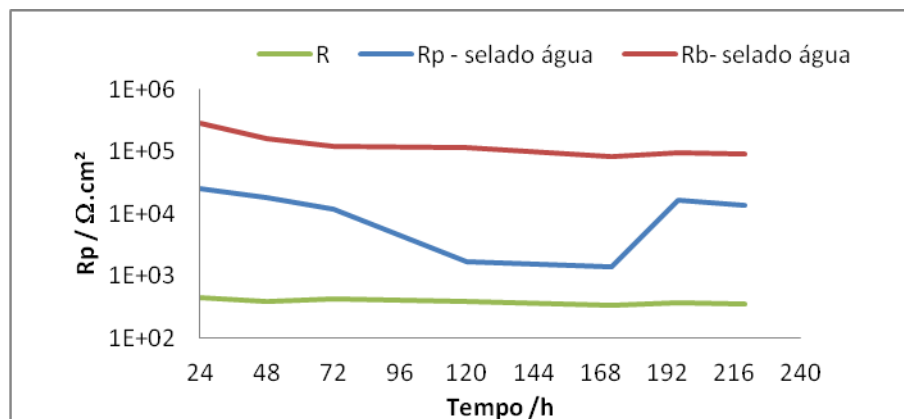


Figura 6.- Variação da componentes resistivas com o tempo de imersão em 0,1 M NaCl das componentes resistivas do CE da Figura 5. Resultados do ajuste para a liga AA 2024 T3 anodizada em TSA e selada em água fervente

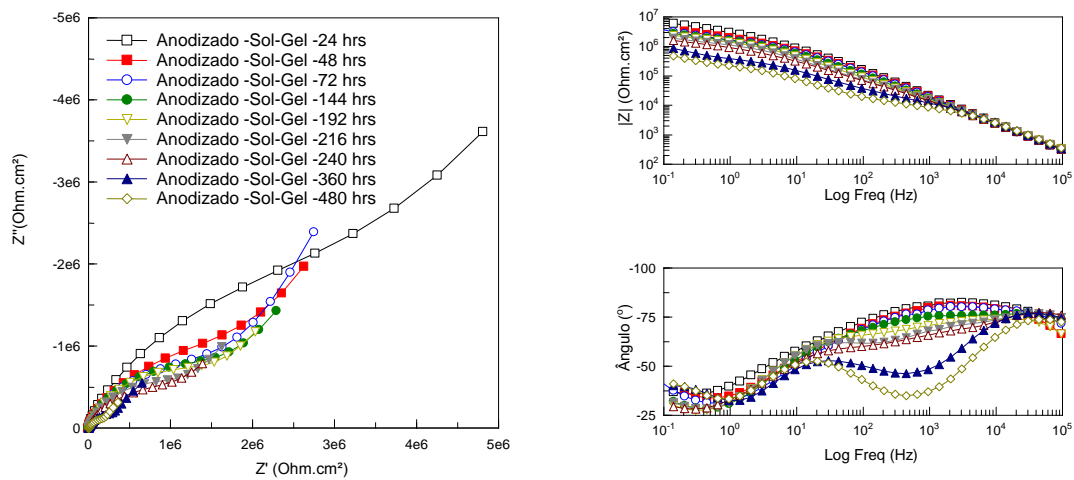


Figura 7 Diagramas de Nyquist e de Bode para amostra da liga AA 2024-T3 anodizada em TSA e protegidas com revestimento híbrido Sol-Gel . Diagramas adquiridos durante 480h de imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹

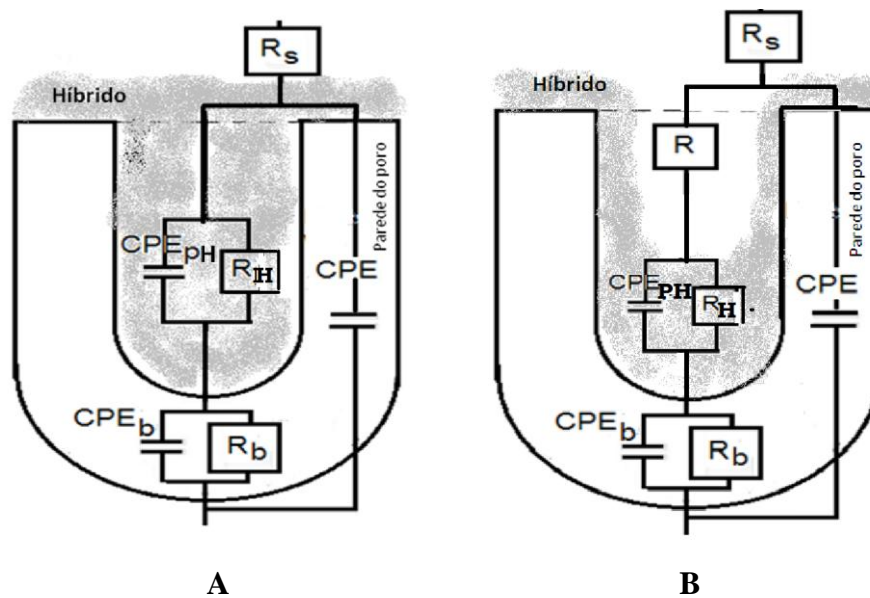


Figura 8. Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos diagramas de EIS em solução de NaCl 0,1 M da liga AA 2024 T3 anodizada em TSA e protegida com o revestimento híbrido sol-gel: (a) até 216 h e (b) a partir de 240 h de imersão.

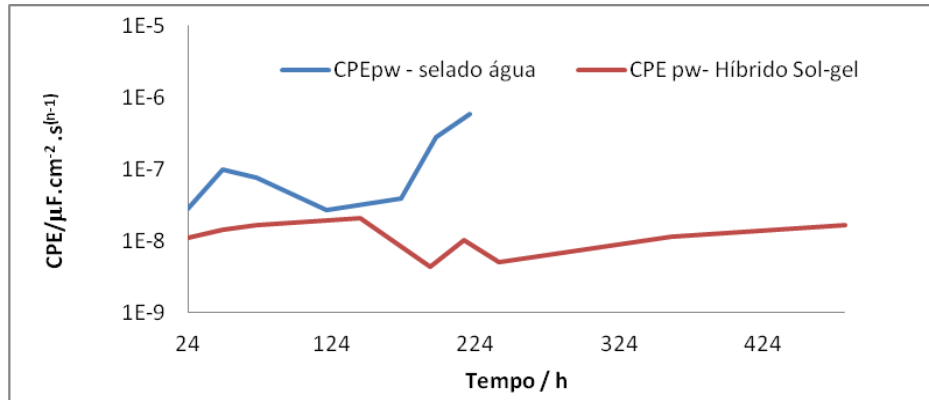


Figura 9 - Variação da CPE da camada porosa com o tempo de imersão em 0,1 M NaCl para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA e selada com água (CPE_{pw} – selado água) ou protegida com híbrido sol-gel (CPE_{pw} – híbrido sol-gel). Valores determinados pelo ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes.

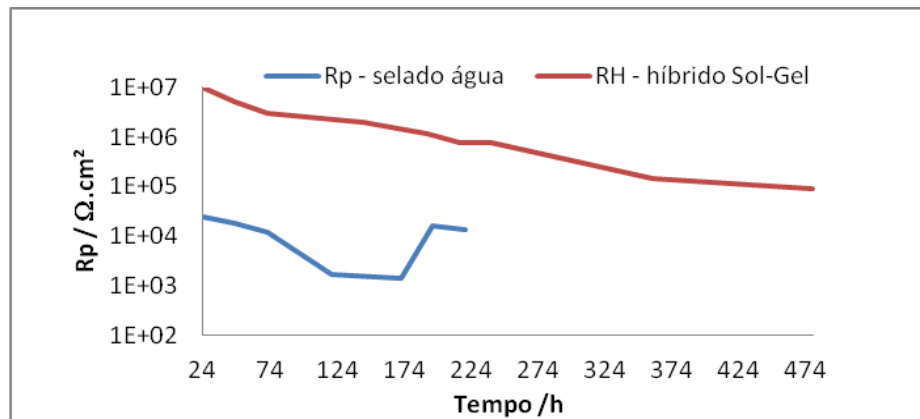


Figura 10 - Variação da resistência do poro (R_p) e da camada de híbrido (R_{HL}) com o tempo de imersão em 0,1 M NaCl para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA. Valores determinados pelo ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes.