

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Efeito de pós-tratamento em solução contendo íons Ce sobre a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 anodizada em TSA**

Oscar Mauricio Prada Ramirez<sup>a</sup>, Mayara Veloso Lima<sup>b</sup>, Fernanda Martins Queiroz<sup>c</sup>, Cleber Lima Rodrigues<sup>d</sup>, Isolda Costa<sup>e</sup>, Marie Georges Olivier<sup>f</sup>, Hercilio Gomes de Melo<sup>g</sup>

### **Abstract**

---

This study evaluated the corrosion resistance of a 2024-T3 alloy with and without clad, anodized in tartaric-sulfuric acid solution (TSA) and post-treated in baths containing cerium ions. The post-treatment aims to increase the corrosion resistance and give self-healing properties to the anodized layer, without, however, closing the porous structure of the anodized layer, maintaining its adhesion properties. The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition as well as of the immersion time in the post-treatment bath in the microstructure and in the corrosion resistance of the samples were evaluated. Observations by SEM showed that there was no pore closure and that preferential precipitation of Ce occurs in the vicinity of defective sites of the anodized layer. The evaluation of the corrosion resistance in 0.1 mol/L NaCl solution by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the post-treatment in solutions containing Ce ions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> improves the corrosion resistance of the anodized samples, with the best result being obtained for the shortest immersion time in the post-treatment bath. These results were confirmed by digital photos and SEM observation of the samples after the completion of the EIS experiments.

**Keywords:** anodizing, cerium, EIS, 2024-T3.

### **Resumo**

---

Neste estudo foi avaliada a resistência à corrosão da liga 2024-T3 com e sem clad, anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA) e pós-tratadas em banhos contendo íons cério. O pós-tratamento visa aumentar a resistência à corrosão e conferir propriedades de autorregeneração à camada, sem, no entanto, causar o fechamento dos poros da camada anodizada, mantendo suas propriedades de adesão. Foram avaliados os efeitos da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao banho assim como o tempo de imersão. As observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que não houve fechamento dos poros e que ocorre precipitação preferencial do Ce nas proximidades dos defeitos da camada. A avaliação da

---

<sup>a</sup> Engenheiro Metalurgista-Mestrando - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

<sup>b</sup> Estudante Engenharia-Pesquisador - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

<sup>c</sup> PHD Engenheira-Pesquisador - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

<sup>d</sup> Físico-Pesquisador - Instituto de Física da Universidade de São Paulo

<sup>e</sup> PHD Engenheira-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

<sup>f</sup> PHD Engenheira-Professora - Service de Science des Matériaux, Université de Mons, Materia Nova asbl

<sup>g</sup> PHD Engenheiro-Professor - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

resistência à corrosão em solução de NaCl 0,1 mol/L por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a etapa de pós-tratamento em solução contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> melhora o desempenho da camada, com o melhor resultado tendo sido obtido para o menor tempo de pós-tratamento investigado. Esses resultados foram confirmados por fotos digitais e observação SEM das amostras após a conclusão dos experimentos EIS

**Palavras-chave:** anodização, cério, EIS, 2024-T3.

## Introdução

Na indústria aeroespacial, há mais de 60 anos, a anodização de ligas de alumínio tem sido realizada em banho ácido contendo íons cromato, principalmente em componentes estruturais [1]. Para aumentar a resistência à corrosão a liga anodizada é em seguida submetida ao tratamento comercial Alodine (que também contém cromato), e pela aplicação de um primer (geralmente contendo inibidores à base de cromatos) e de um topcoat [2, 3]. O amplo uso de íons cromatos nos tratamentos superficiais para aumento da resistência à corrosão de metais é justificado pelas propriedades de autorregeneração apresentada por estes íons [4]. Zhao *et al.* [5] resumem que o mecanismo de inibição da corrosão do Al na presença de íons cromato deve-se ao fato deste ser um íon muito solúvel e em elevado estado de oxidação (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), e que possui compostos em estado de oxidação inferior (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cr(OH)<sub>3</sub>) que são insolúveis e criam um filme extremamente protetor. Íons em estado de oxidação superior retidos na microestrutura dos diferentes tratamentos superficiais podem ser lixiviados em solução, migrando até as regiões defeituosas onde sofrem redução [5].

A utilização de sistemas a base de cromatos para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos, embora consolidada e eficiente, é extremamente agressiva à saúde humana e ao meio ambiente [5], e seu uso já está sendo banido de diversos ramos industriais, muito embora, devido aos elevados requisitos de segurança, esta aplicação ainda seja admitida na indústria aeroespacial. Assim, diversos trabalhos de pesquisa têm se dedicado a estudar a efetividade de processos de tratamentos de superfície isentos de cromo na proteção contra a corrosão de substratos metálicos. No que se refere especificamente à substituição da anodização crômica, várias formulações alternativas têm sido empregadas pela aviação comercial. A anodização em ácido tartárico-sulfúrico (TSA-*tartaric sulfuric anodizing*), empregada neste estudo, é considerada como sendo um procedimento ambientalmente amigável e resulta em camadas de anodização com resistência à corrosão semelhante às produzidas em eletrólitos de ácido crômico [6].

Íons Ce são conhecidos inibidores contra a corrosão para ligas de alumínio [7, 8]. O mecanismo de inibição ocorre devido ao aumento do pH nas regiões catódicas, que provocam a precipitação de uma camada de óxidos/hidróxidos insolúveis bloqueando as reações de redução [9]. Além do mais, propriedades de autorregeneração também têm sido associadas às camadas protetoras de Ce. [10].

Neste estudo foi investigado o efeito de uma etapa de pós-tratamento consistindo da imersão em solução contendo íons Ce sobre a microestrutura e a resistência à corrosão da liga de Al 2024-T3 com e sem clad anodizada em TSA. Objetiva-se, além de melhorar a resistência à corrosão do sistema, criar um reservatório de íons com propriedades inibidoras de corrosão, conferindo à camada anodizada propriedades de autorregeneração quando da aplicação de revestimentos. Assim, é essencial que não haja alteração da porosidade da camada anodizada. Na literatura já existem estudos onde pós-tratamentos com íons Ce foram empregados visando

umentar a resistência à corrosão de ligas de alumínio anodizadas em TSA [11-13], entretanto nestes produziu-se camadas de conversão relativamente espessas, onde, aparentemente, ocorre a diminuição da porosidade da camada, o que pode vir a prejudicar as propriedades de adesão.

## Metodologia

### Materiais

Foram utilizadas amostras da liga de alumínio 2024-T3 (composição nominal apresentada na Tabela 1) com e sem clad, com dimensões de 6,0 cm x 4,5 cm, anodizadas em banho TSA. As condições de anodização, apresentadas na Tabela 2, foram determinadas em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo [14-17].

### Etapas de anodização:

As seguintes etapas foram realizadas no processo de anodização:

1. Limpeza em banho ultrassônico com acetona por 10 min.
2. Ataque superficial em solução de NaOH (40 g/L) por 30 s a 40°C, com agitação.
3. Ataque com solução ácida comercial Turco® (HENKEL) por 15 s na temperatura ambiente.
4. Anodização com os parâmetros apresentados na Tabela 2. O potencial necessário para realizar o procedimento foi fornecido por uma fonte de tensão Instrutherm modelo FA-2030. A temperatura do banho foi controlada com termômetro com precisão de ½ °C, e utilizou-se como contra eletrodo uma chapa de chumbo com área superficial similar à das chapas tratadas.

Após cada uma das etapas as amostras foram lavadas abundantemente com água deionizada durante 5 min e secas com jato de ar quente.

### Pós-tratamentos:

Além das amostras anodizadas sem pós-tratamento (UNS), foram avaliadas cinco diferentes condições de pós-tratamentos para as ligas anodizadas com clad:

- 1 - HW 20M - pós-tratadas em água a 50°C durante 20 min.
- 2 - Ce 20M - pós-tratadas durante 20 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério
- 3 - CeP 20M - pós-tratadas durante 20 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 4 - CeP 5M - pós-tratadas durante 5 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 5 - CeP 2M - pós-tratadas durante 2 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para as amostras da liga sem clad além das amostras sem pós-tratamento (L-UNS) apenas os seguintes pós-tratamentos foram empregados:

- 1 - L CeP 5M - pós-tratadas durante 5 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 2 - L CeP 2M - pós-tratadas durante 2 min em solução com 50 mmol/L de nitrato de cério com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Todos os pós-tratamentos foram realizados a 50°C com agitação das soluções. Para os pós-tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a relação da concentração molar Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada foi (1:10).

---

**Caracterização microestrutural:**

A morfologia superficial da liga depois da anodização e após os diferentes pós-tratamentos foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, e espectrômetro por difração de raios-X (EDS) EBSD – TEAM, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica, do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Imagens MEV também foram obtidas da seção transversal da chapa anodizada para determinação da espessura da camada de óxido.

Para caracterização macroscópica do processo corrosivo, foi realizada documentação fotográfica dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão.

**Avaliação da resistência à corrosão:**

A resistência à corrosão das amostras anodizadas sem e com todos os pós-tratamentos foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) em ensaios realizados no potencial de circuito aberto. Empregou-se uma amplitude de perturbação de 15 mV numa faixa de frequência entre  $10^5$  Hz até  $10^{-1}$  Hz, tomando 7 pontos de frequência por década logarítmica.

Para avaliar a reprodutibilidade foram testadas três amostras para cada condição.

O equipamento utilizado para realizar as medidas foi um potenciostato/galvanostato modelo 273A (Princeton Applied Research) acoplado a um analisador de respostas em frequência Solartron SI 1260, do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. O meio teste utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 mol/L, e a área exposta à solução foi de  $12,5 \text{ cm}^2$ .

Para a construção da célula, foi colado um tubo de acrílico sobre a superfície das diferentes amostras anodizadas utilizando silicone industrial, com o objetivo de servir como recipiente para conter a solução de NaCl. O eletrodo de referência empregado foi de prata-cloreto de prata, e como contra eletrodo se utilizou uma tela de platina.

---

**Resultados e discussão**

---

**Caracterização microestrutural:**

A morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA é apresentada na Figura 1. Na micrografia é possível observar a camada de óxido porosa e homogênea formada, com poros regulares detectados em grandes magnificações (Figura 1(b)). Em menores aumentos (Figura 1(a)) a morfologia obtida também concorda com a reportada na literatura para este tipo de camada, denominada como ‘scalloped texture’ [18]. A Figura 1 (c) apresenta o corte transversal da liga anodizada, na qual se observam medições da espessura da camada porosa formada, sendo esta de aproximadamente  $3,86 \pm 0,10 \mu\text{m}$ , valor que concorda com o reportado na literatura [6, 13].

As Figuras 2 e 3 apresentam micrografias da superfície das amostras da liga 2024 – T3 clad anodizadas em banho TSA com os diferentes pós-tratamentos: 2(a) UNS (sem selagem), 2(b) HW 20M, 2(c) Ce 20M, 3(a) CeP 20M, 3(b) CeP 5M, 3(c) CeP 2M. Ao analisar as imagens observa-se que os pós-tratamentos HW 20M, Ce 20M, CeP 2M e CeP 5M não modificaram a morfologia superficial da camada de óxido porosa quando comparadas com a amostra UNS. Porém, para este último pós-tratamento (Figura 3(b)), é possível observar a presença de pequenos precipitados dispersos pela superfície, cujas caracterizações por EDS mostraram que correspondem a óxido de cério. Para a amostra CeP 20M (Figura 3(a)) verificou-se a

formação de uma grande quantidade de precipitados globulares superficiais, cujas análises por EDS indicaram ser óxidos/hidróxidos de Ce. Para esta amostra particular a porosidade da camada anodizada pode ser identificada abaixo da camada precipitada.

Na tabela 3 são apresentadas as médias dos diâmetros dos poros das camadas de anodização formadas sobre as amostras da liga AA 2024 clad sem (UNS) e com os pós-tratamentos CeP 5M, CeP 2M. Os valores desta variável não apresentam diferenças significativas entre si, mostrando que os pós-tratamentos não alteram a porosidade da camada (não ocorre selagem parcial da camada), o que concorda com o objetivo do projeto.

A Figura 4 apresenta micrografias por MEV da superfície das amostras da liga 2024-T3 anodizadas em banho TSA sem pós-tratamento: (a) L UNS (sem selagem), e pós-tratadas com (b) L CeP 5M e (c) L CeP 2M. Analisando as imagens, observa-se que a camada anodizada e não pós-tratada (L UNS – Figura 4(a)) tem aparência porosa e não homogênea, os poros são irregulares, assim como observado na literatura [6]. Esta camada é profundamente diferente daquela produzida na liga com clad (Fig. 2 (a)), resultado já esperado, pois a liga 2024-T3 possui composição complexa (com adição de diferentes elementos de liga) com diversos intermetálicos em sua composição. Estes oxidam em taxas diferentes da matriz, formando uma camada porosa e irregular quando comparada com o Al comercialmente puro [19, 20]. Além do mais, durante a anodização, ocorre o enriquecimento superficial em cobre da matriz da liga cuja oxidação introduz defeitos na estrutura da camada de óxido, associados não apenas à inclusão de partículas de óxido de cobre na camada anodizada, mas, principalmente, à formação de gás oxigênio a partir da oxidação de  $\text{OH}^-$  sobre estas partículas. As moléculas de gás se acumulam em vazios e explodem ao atingirem determinada pressão, provocando a reanodização da região exposta [21].

O aspecto microestrutural das amostras pós-tratadas em banho contendo Ce e  $\text{H}_2\text{O}_2$ : L CeP 5M (Figura 4(b)) e L CeP 2M (Figura 4(c)), foi semelhante ao da amostra apenas anodizada, com a diferença de que nestas amostras foi possível observar a presença de precipitados globulares dispersos, correspondentes a óxido de cério, segundo resultados das análises por EDS. Isto é consequência da grande quantidade de defeitos na camada que propicia sítios para ocorrência das reações de redução e que resultam na precipitação de óxido de Ce.

#### **Avaliação da resistência à corrosão:**

Diagramas de Bode para a liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA são apresentados nas Figuras de 5 a 10, para amostras com os pós tratamentos: UNS, HW 20M, Ce 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M, respectivamente. Os ensaios foram realizados para um tempo de imersão de até 672 horas (28 dias) em uma solução de NaCl 0,1 mol/L, quando foram observados sinais de corrosão generalizada ou localizada nas superfícies de todas as amostras. Em todas as Figuras, com o tempo de imersão, observa-se, na região de baixas frequências, um decréscimo progressivo de até uma ordem de grandeza nos valores dos módulos de impedância das diferentes amostras, relacionado com a degradação da camada. O valor do módulo da impedância em baixas frequências (BF) pode ser diretamente relacionado à resistência à corrosão efetiva do sistema, e, conseqüentemente, à capacidade protetora da camada de óxido [13]. Assim, quanto menor for a variação do módulo de impedância em BF, melhor a proteção contra a corrosão oferecida pelo pós-tratamento.

Os resultados mostram que o pós-tratamento CeP 2M (Figura 10) foi aquele que apresentou um melhor resultado, pois a variação do módulo de impedância em baixas frequências foi menor e mais lenta quando comparada aos outros pós-tratamentos. No próximo parágrafo essas observações serão discutidas com maior detalhamento. Já nas regiões de média e alta frequência, de um modo geral, nota-se que o ângulo de fase decresce nas primeiras 48 horas de imersão, e a partir daí começa a aumentar para todas as amostras. Estas modificações nas regiões de altas e médias frequências estão relacionadas às transformações físicas que ocorrem na camada porosa, ou seja, quando a camada anodizada não é selada e exposta a uma solução como a de NaCl 0,1 mol/L, o poro inicialmente está totalmente preenchido pela solução e, para tempos curtos de imersão, não ocorre a formação de grandes quantidades de produtos de corrosão em seu interior, o aumento da atividade corrosiva reduz o valor do ângulo de fases. Porém, conforme a corrosão vai evoluindo, tem-se a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros que vão se acumulando e bloqueando-os parcialmente, causando assim uma auto selagem da camada [14, 16]. Isto resulta em um aumento do ângulo de fases e na separação das constantes de tempo em altas frequências. Esta interpretação é corroborada pelo aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão nas regiões de altas e médias frequências, confirmando a maior dificuldade para passagem da corrente. Porém este processo, por não oferecer uma selagem perfeita dos poros, não acarreta em um aumento da impedância em baixas frequências, mostrando que a atividade corrosiva continua a progredir ou se mantém constante na interface.

Para as amostras ensaiadas por 336h (14 dias) e 672h (28 dias), identifica-se que o módulo da impedância na região AF continua a aumentar para todas as amostras (inclusive para a amostra CeP 20M), indicando a precipitação mais intensa de produtos de corrosão no interior dos poros da camada. No entanto o comportamento foi sempre mais capacitivo na região BF para as amostras pós-tratadas por 2 e 5 minutos na solução de Ce com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando maior estabilidade da camada barreira. No que se refere aos módulos de impedância, estes continuaram a ser da ordem de 10<sup>6</sup> Ohm.cm<sup>2</sup> para todas as amostras, exceto para aquela pós-tratada na solução CeP 20M que foi cerca de uma ordem de grandeza inferior, confirmando sua maior susceptibilidade aos processos corrosivos. Os diagramas de Bode obtidos durante ensaio em NaCl 0,1 M para a liga 2024-T3 anodizada em TSA sem (L UNS) e com os pós-tratamentos L CeP 5M e L CeP 2M são apresentados nas Figura 11, 12 e 13, respectivamente. O tempo total de duração do teste foi de 672h. Para todas as amostras observa-se um decréscimo progressivo e bastante acentuado, de até três ordens de grandeza, nos valores do módulo de impedância com o tempo de imersão, sendo este bem mais acentuado que o verificado para as amostras da liga com clad. Esta diferença de comportamento já era esperada, já que, como evidenciado pela caracterização microestrutural e já discutido anteriormente, a camada anodizada formada sobre a liga 2024-T3 não é tão homogênea quanto na liga com cladeamento, apresentando defeitos que comprometem sua resistência à corrosão.

Comparando o comportamento das três amostras da liga: L UNS (Figura 11), L CeP 5M (Figura 12) e L CeP 2M (Figura 13), nota-se que para tempos curtos de imersão os ângulos de fase são alargados, e a impedância BF tem ordem de grandeza próxima a 10<sup>7</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>. Este comportamento é semelhante ao observado para as camadas anodizadas produzidas a partir do material cladeado (UNS: Figura 5, CeP 5M: Figura 9, CeP 2M: Figura 10) e indica que, inicialmente, a camada anodizada apresenta boa resistência à corrosão. Entretanto, entre aproximadamente 48h e 72h de ensaio, dependendo da amostra, nota-se um forte decréscimo

do ângulo de fases na região AF, que, posteriormente começa a aumentar. Esta sequência de eventos é acompanhada pela queda contínua do módulo da impedância e também pelo aparecimento de uma nova constante de tempo no diagrama de fases na região BF, indicando a aceleração do processo corrosivo interfacial que podia ser acompanhada visualmente pelo aparecimento de pontos de corrosão na superfície das diferentes amostras.

Nos ensaios realizados com as amostras cladeadas e anodizadas, também foi observado um aumento do ângulo de fases AF com o aumento do tempo de ensaio, o que, na discussão foi associado ao fechamento progressivo dos poros por produtos de corrosão precipitados. Porém, esta interpretação não se aplica às amostras da liga 2024-T3 anodizada visto que, durante a imersão, o aumento do ângulo de fases AF foi acompanhado de forte queda do módulo da impedância e também de grande progressão da corrosão na superfície das amostras. Deste modo, o ângulo de fases AF observado a partir de 96h de ensaio pode ser atribuído à intensa precipitação de produtos de corrosão na superfície das amostras, que, no entanto, não protegem o substrato contra a corrosão.

As figuras 14 e 15 mostram imagens fotográficas da superfície das amostras UNS, HW 20M, Ce 20M, CeP 20M, CeP 5M e CeP 2M, respectivamente, como preparadas (antes) e depois do término dos ensaios de EIS (672h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L). Inicialmente, destaca-se o fato de que nenhuma das amostras sofreu corrosão intensa na superfície, demonstrando as boas capacidades protetoras da camada anodizada quando produzida a partir de um substrato com microestrutura relativamente livre de impurezas (intermetálicos) e com matriz de alumínio relativamente pura, comportamento que é corroborado pelos elevados valores de impedância apresentados até o término dos ensaios. Eles também indicam que nenhum dos pós-tratamentos adotados afeta significativamente as propriedades da camada anodizada. Outro aspecto a ser destacado é com relação à amostra submetida ao pós-tratamento CeP 20M, que apresentou uma cor amarela intensa (típica das camadas de conversão de óxido de Ce [22, 23]) na condição como preparada, tendo perdido esta coloração ao final dos ensaios de impedância, indicando que a camada de conversão foi dissolvida durante os ensaios (Figura 15(a)).

Analisando-se as demais amostras observa-se uma forte perda de brilho para as amostras UNS (Figura 14(a)) e HW 20M (Figura 14(b)), indicando intensa precipitação de produtos de corrosão. A amostra UNS (Figura 14(a)) apresentou a formação de numerosos pites (alguns pites selecionados estão circundados na respectiva figura), sendo visíveis a olho desarmado. Já na amostra HW 20M (Figura 14(b)) não foi observado a olho desarmado a presença de pites, apenas a intensa precipitação de produtos de corrosão, característica da corrosão generalizada. No que concerne às demais amostras, estas se apresentaram mais brilhantes após lavagem da superfície ao término dos ensaios, indicando a menor presença de corrosão superficial. A amostra com o pós-tratamento Ce 20M (Figura 14(c)) apresentou pites pequenos distribuídos aleatoriamente na superfície, enquanto aquela com o pós-tratamento CeP 20M (Figura 15(a)) apresentou padrão semelhante de distribuição de pites superficiais, porém com maiores dimensões. Já para as amostras CeP 5M (Figura 15(b)) e CeP 2M (Figura 15(c)) não foi observada a formação de pites a olho desarmado, mas notou-se a formação de produtos de corrosão que se aglomeraram em forma de pequenos precipitados. Mesmo com essa formação, as superfícies das amostras encontram-se praticamente intactas, confirmando a melhor resistência à corrosão destas amostras.

A figura 16 mostra imagens fotográficas das amostras L UNS, L CeP 5M e L CeP 2M respectivamente, como preparadas (antes) e depois de 672 h de ensaio na solução de NaCl 0,1 mol/L. Observa-se que as amostras L UNS (Figura 16(a)) e L CeP 5M (Figura 16(b)) sofreram intensa corrosão generalizada, sendo a da amostra L CeP 5M levemente inferior, pois, a coloração do produto de corrosão formado é levemente menos acinzentada. Já na amostra L CeP 2M (Figura 16(c)) houve a formação de diversos pites, porém algumas regiões da camada anodizada permanecem intactas, confirmando sua maior resistência à corrosão. Observa-se também que na condição como preparada a amostra L CeP 5M apresenta forte coloração amarelada típica da precipitação de camada de conversão de Ce (já discutida anteriormente), enquanto nuances de amarelo podem ser percebidas na amostra L CeP 2M como recebida. A precipitação mais rápida da camada de conversão de Ce na superfície da liga 2024-T3 anodizada se deve à maior heterogeneidade da camada de óxido que, como já discutido anteriormente, gera pilhas superficiais de corrosão favorecendo à precipitação do óxido de Ce nas regiões catódicas.

## Conclusões

- As análises por MEV mostraram que os pós-tratamentos em banhos de Ce e peróxido de hidrogênio aplicados por períodos curtos de tempo (2 e 5 minutos) não afetam a morfologia superficial das camadas de anodização da liga 2024-T3, o mesmo ocorrendo para as amostras pós-tratadas apenas em água deionizada a 50°C e em solução contendo apenas íons Ce. Já a amostra pós-tratada por período maior de tempo (20 minutos) em banho com Ce e peróxido de hidrogênio apresentou a formação de precipitados globulares por toda a superfície. A análise EDS mostrou que esses precipitados são de cério, confirmando que a adição de peróxido de hidrogênio acelera a precipitação do cério.
- As análises por MEV-EDS para as amostras da liga anodizada sem clad mostraram que as camadas anodizadas têm aparência porosa e não homogênea, com poros irregulares, assim como observado na literatura. Os dois tipos de pós-tratamentos investigados nesta etapa do trabalho (2 e 5 minutos em banhos de cério com peróxido de hidrogênio) formaram precipitados globulares dispersos pela superfície, sendo estes mais evidentes no pós-tratamento de 5 minutos. Isto foi diferente do observado na liga com clad, resultado já esperado, pois a liga sem clad tem uma camada anodizada de microestrutura heterogênea que favorece à deposição do Ce.
- Como se constatou nos resultados de EIS, para a liga clad, os ângulos de fase apresentados nas primeiras horas para todas as amostras são semelhantes àqueles encontrados na literatura para camadas porosas não seladas, característica desejada nesse trabalho. Com o passar do tempo de ensaio ocorrem aumentos de impedância na região de alta frequência indicando a precipitação de produtos de corrosão. A amostra com pós-tratamento de 2 minutos em banho de Ce com peróxido de hidrogênio apresentou maiores ângulos de fase que as demais, e na região de baixa frequência apresentou respostas ligeiramente mais capacitivas, indicando uma maior estabilidade da camada barreira.
- Os resultados de EIS obtidos para a liga sem clad mostraram um decréscimo progressivo e bastante acentuado nos valores do módulo de impedância com o tempo de ensaio, sendo este bem mais forte do que o verificado para as amostras da liga com clad, mostrando resistência à corrosão bem inferior. A amostra pós-tratada em banho de cério e peróxido de hidrogênio por



2 minutos foi a que mais contribuiu para melhorar a proteção contra a corrosão proporcionada pela camada anodizada por apresentar uma queda mais lenta nos valores do módulo de impedância com o tempo de ensaio.

- Os resultados obtidos mostraram a incorporação de íons Ce à camada anodizada quando a liga é pós-tratada em solução contendo peróxido de hidrogênio. Observou-se também que o pós-tratamento não altera a morfologia e melhora a resistência à corrosão da camada anodizada. O trabalho terá continuidade pela proteção dos diferentes materiais com revestimento híbrido para avaliar a capacidade de autorreparação conferida à camada anodizada.

### Referências bibliográficas

- (1) S. T. ABRAHAMI, J. M. M. DE KOK, H. TERRY, J. M. C. MOL. Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, pp. 1-18, article in press.
- (2) VAN DEN BRAND, J., BLAJIEV, O., BEENTJES, P.C., TERRY, H., DE WIT, J.H. Interaction of Ester Functional Groups with Aluminum Oxide Surfaces Studied Using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. **Langmuir**, 20(15); pp. 6318-6326 (2004).
- (3) NURSHAHIDAH ALI, XIAOFEI DUAN, ZHONG-TAO JIANG, BEE MIN GOH, ROBERT LAMB, ANTON TADICH, GÉRRARD EDDY JAI POINERN, DEREK FAWCETT, PETER CHAPMAN, PRITAM SINGH, "Surface and interface analysis of poly-hydroxyethylmethacrylate-coated anodic aluminium oxide membranes," **Applications of Surface Science**, vol. 289, pp. 560–563, (2014).
- (4) M. GARCÍA-RUBIO, P. OCÓN, M. CURIONI, G.E. THOMPSON, P. SKELDON, A. LAVÍA, I. GARCÍA. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2219-2227, 2010
- (5) J. ZHAO, L. XIA, A. SEHGAL, D. LU, R.L. MCCREERY, G.S. FRANKEL Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. **Surface and Coatings Technology** 140 (2001), pp. 51-57
- (6) M. GARCÍA-RUBIO, M.P. DE LARA, P. OCÓN, S. DIEKHOFF, M. BENEKE, A. LAVÍA, I. GARCÍA Effect of post-treatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films. **Electrochimica Acta**, v.54, pp.4789–4800 (2009)
- (7) B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT, N.E. RYAN. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerouscations. **Metals Forum.**; v. 7(4), p. 211-217 (1984)
- (8) D.R. ARNOTT, N.E. RYAN, B.R.W. HINTON, B.A. SEXTON, A.E. HUGHES. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy. **Applications of Surface Science**, v. 22-23, p. 236-251 (1985)
- (9) F.H. SHOLES, C. SOSTE, A.E. HUGHES, S.G. HARDIN, P.R. CURTIS. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1770-1780, 2006.
- (10) R. G. BUCHHEIT, S. B. MAMIDIPALLY, P. SCHMUTZ, H. GUAN. Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings. **Corrosion**, v. 58, n. 1, p. 3-14, 2002.

- 
- (11) A. CARANGELO, M. CURIONI, A. ACQUESTA, T. MONETTA, F. BELLUCCI. Cerium-Based Sealing of Anodic Films on AA2024T3: Effect of Pore Morphology on Anticorrosion Performance. **Journal of the Electrochemical Society**, 163 (14) C907-C916 (2016)
- (12) I. V. GORDOVSKAYA, T. HASHIMOTO, J. WALTON, M. CURIONI, G. E. THOMPSON, P. SKELDON. Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075 T6 Alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, 161 (14) C601-C606 (2014)
- (13) A. CARANGELO, M. CURIONI, A. ACQUESTA, T. MONETTA, F. BELLUCCI. Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing. **Journal of The Electrochemical Society**, 163 (10) C619-C626 (2016)
- (14) V. R. CAPELOSSI, M. POELMAN, I. RECLOUX, R. P. B. HERNANDEZ, H. G. DE MELO, AND M. G. OLIVIER. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. **Electrochimica Acta**, v. 124, pp. 69–79 (2014)
- (15) H. C. GUADAGNIN, Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings, PhD Thesis, **Universidade de São Paulo**, São Paulo, (2017)
- (16) H. COSTENARO; F. M. QUEIROZ; M. TERADA; M.-G. OLIVIER; I. COSTA; H.G. DE MELO. Corrosion Protection of AA2524-T3 Anodized in Tartaric-Sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-Gel Coating. **Key Engineering Materials** (Online), v. 710, pp. 210-215 (2016)
- (17) H. COSTENARO, A. LANZUTTI, Y. PAINT, L. FEDRIZZI, M. TERADA, H.G. DE MELO, M.-G. OLIVIER. Corrosion resistance of 2524 Al alloys anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 324, pp. 438-450 (2017)
- (18) G.W. CRITCHLOW, K.A. YENDALL, D. BAHRANI, A. QUINN, F. ANDREWS. Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n. 6, p. 419-453, 2006.
- (19) COTE, J. HOWLETT, E. E.; LAMB, H. J. The Behavior of Intermetallic Compounds in Aluminum during Sulfuric Acid Anodizing Part 2: AlCu, AlMg, AlSi, AlTi, AlFeSi, AlZnMg Alloys. **Plating**, v. 57, n. 5, p. 484-496, 1970.
- (20) SAENZ DE MIERA, M. et al. Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 241-246, 2010.
- (21) M. A. PAEZ, O. BUSTOS, G. E. THOMPSON, P. SKELDON, K. SHIMIZU, G. C. WOOD. Porous Anodic Film Formation on an Al-3.5 wt% Cu Alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 3, p. 1015-1020, 2000.
- (22) PALOMINO, L. E. M. Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. 2007. 265f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da **Universidade de São Paulo**, São Paulo. 2007.
- (23) HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. In: **Metals forum**. Pergamon Press, 1984. p. 211-217.

**Tabela 1 – Composição nominal da liga 2024**

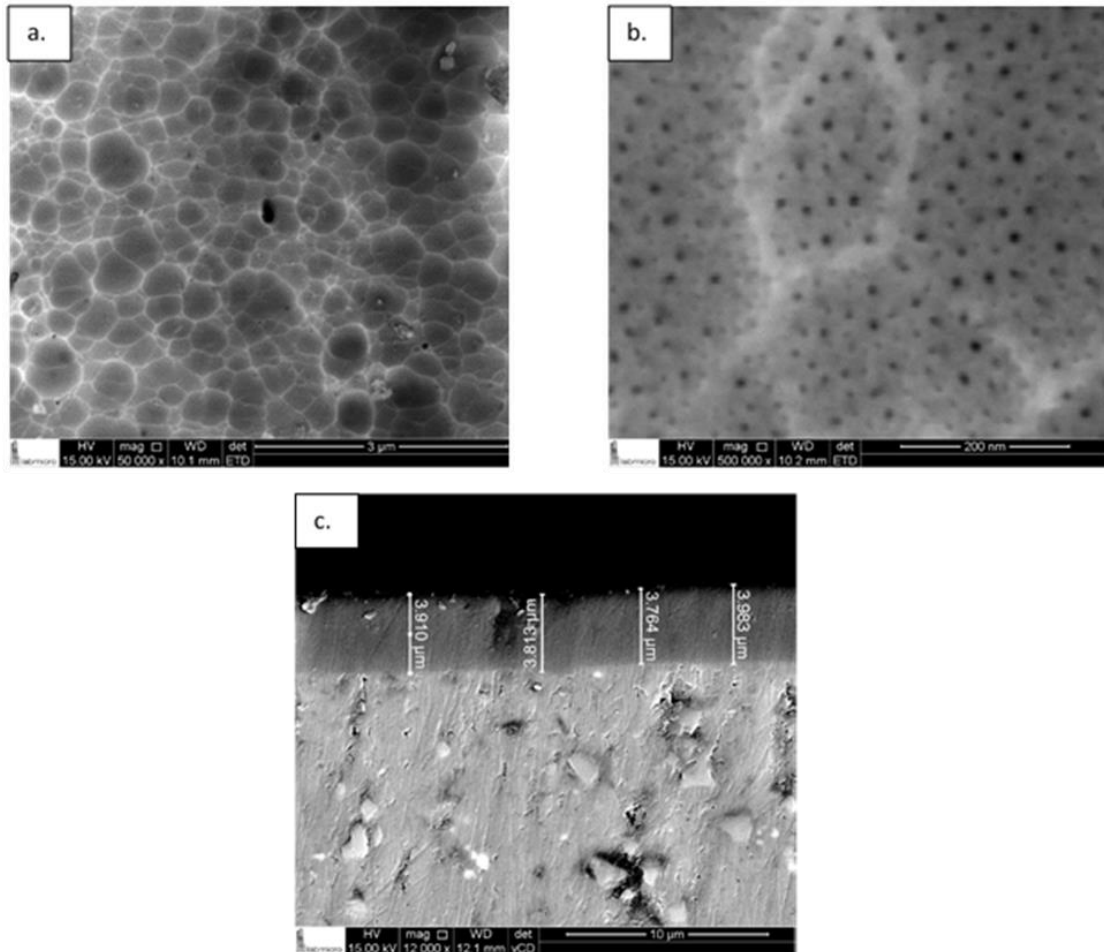
<b>Elemento</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>
Porcentagem	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.1	0.25	0.15	Balanço

**Tabela 2 – Parâmetros de anodização**

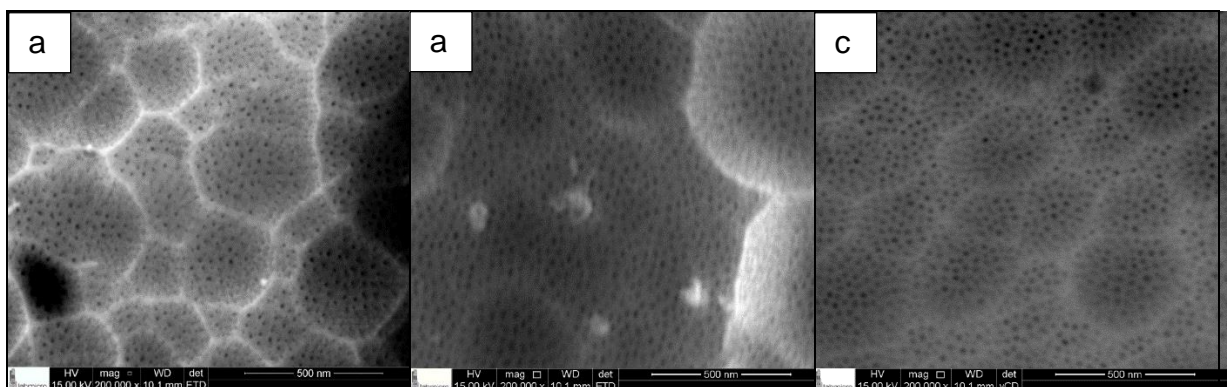
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura	37 °C
Tempo	20 min
Voltagem	14 V
Composição	40 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 80 g/L C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>

**Tabela 3 – Diâmetros médios dos poros formadas sobre as amostras da liga AA 2024 clad anodizada em banho de TSA, sem (UNS) e com os pós-tratamentos, CeP 5M, CeP 2M**

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
UNS	13.320 ± 1.58
CeP 5M	13.483 ± 1.31
CeP 2M	13.308 ± 1.36



**Figura 1 - Morfologia superficial da liga 2024-T3 clad anodizada em banho de TSA obtida por MEV, com magnificações de (a) 50000x e (b) 500000x. (c) Corte transversal da liga anodizada com determinações da espessura da camada porosa.**



**Figura 2 – Imagens MEV das amostras da liga 2024-T3 clad sem ((a) UNS) e com os pós-tratamentos, b) HW 20M, c) Ce 20M.**

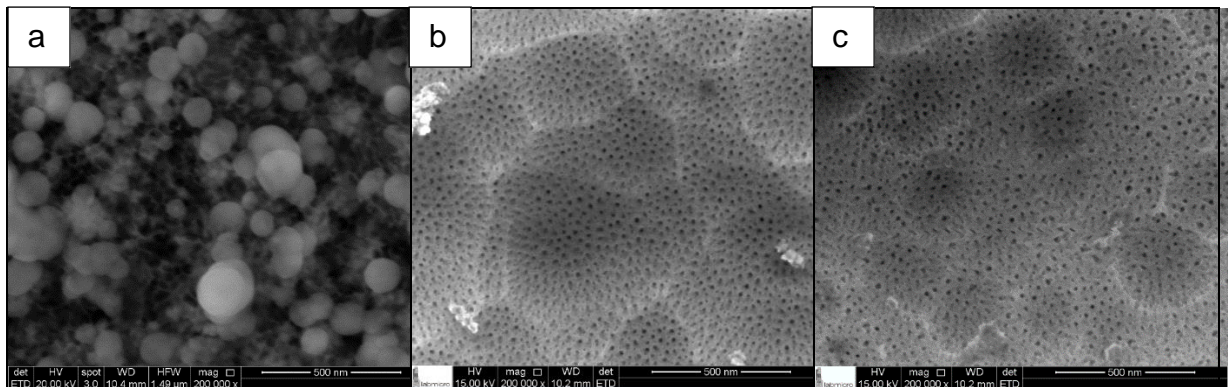


Figura 3 – Imagens MEV das amostras da liga 2024-T3 clad com os pós-tratamentos, a) CeP 20M, b) CeP 5M, c) CeP 2M.

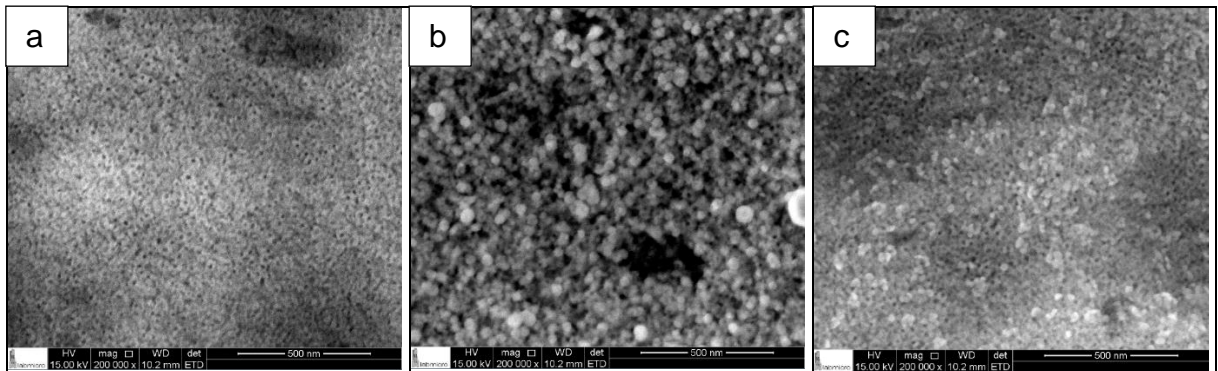


Figura 4 – Imagens MEV das amostras da liga 2024 -T3 sem ((a) L UNS) e com os pós-tratamentos, b) L CeP 5M, c) L CeP 2M.

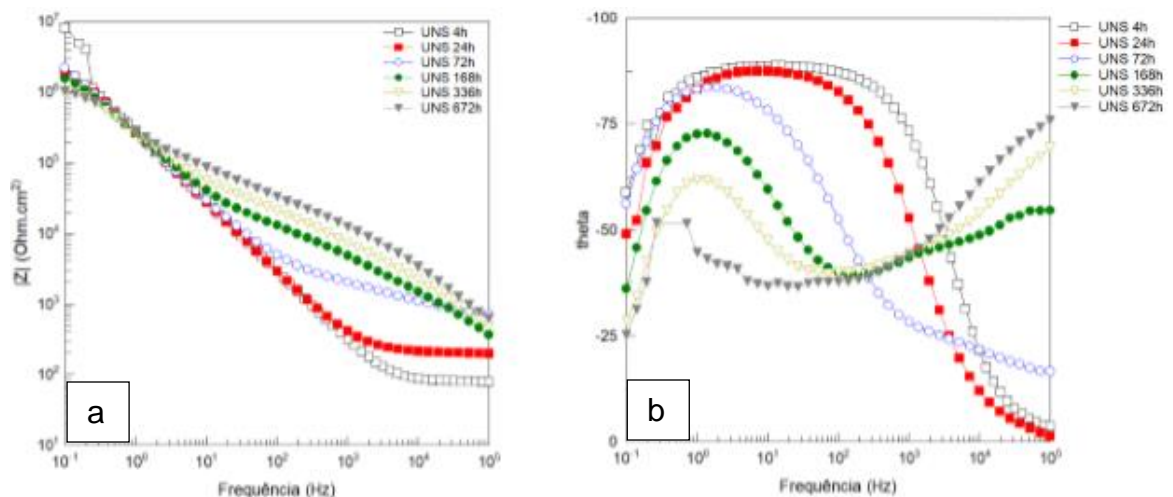
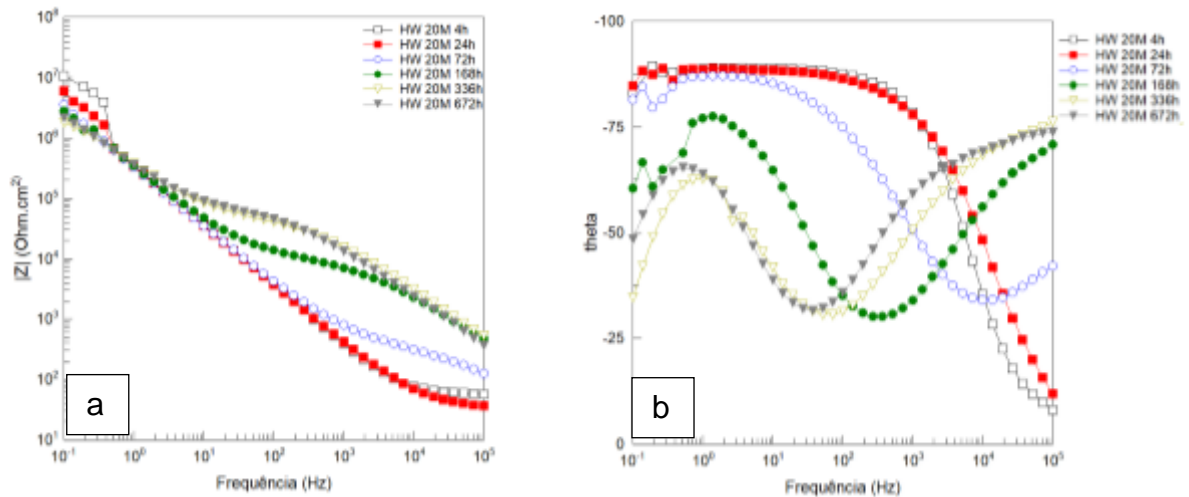
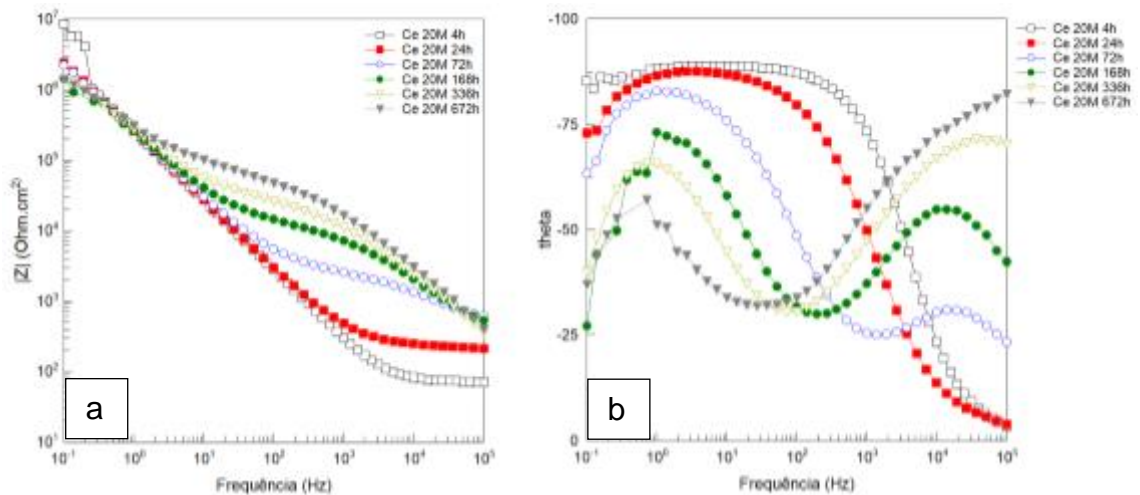


Figura 5 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024-T3 clad sem pós-tratamento (UNS) em solução de NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.



**Figura 6 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento HW 20M em solução NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.**



**Figura 7 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024-T3 clad com pós-tratamento Ce 20M em solução NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.**

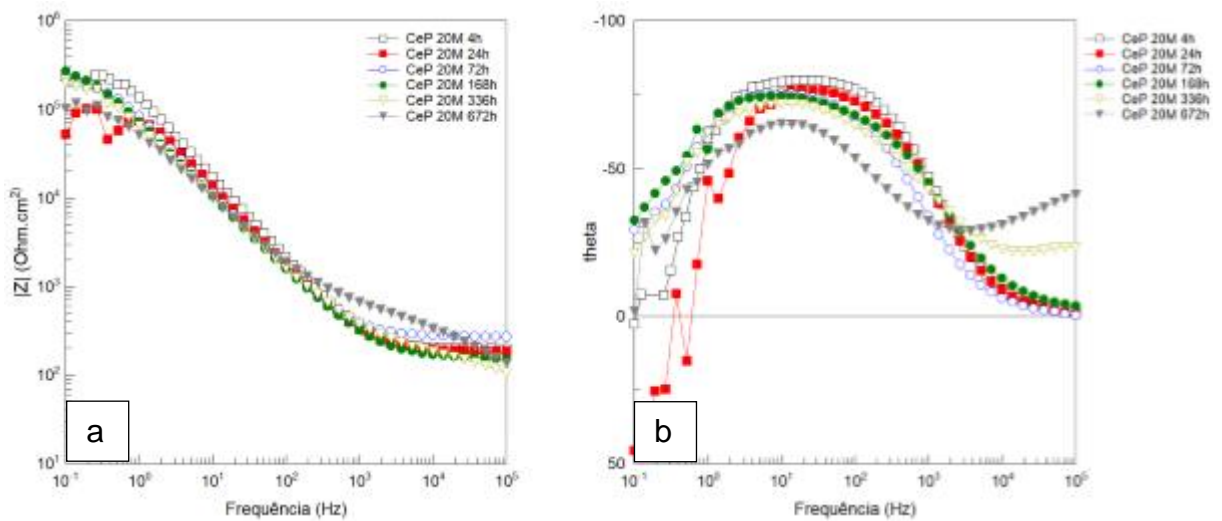


Figura 8 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024-T3 clad com pós-tratamento CeP 20M, em solução NaCl 0,1 M, durante 672 horas de imersão.

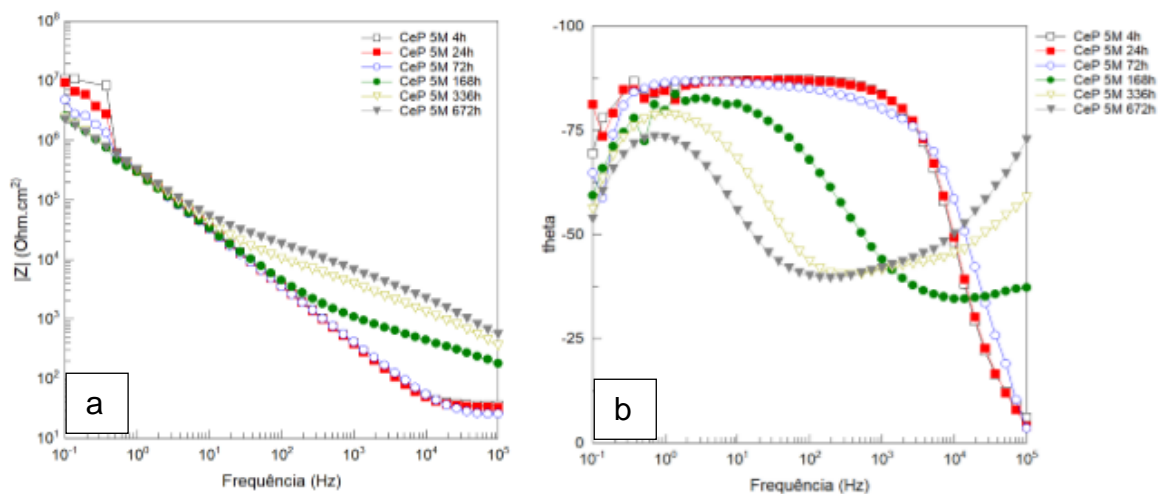


Figura 9 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024-T3 clad com pós-tratamento CeP 5M em solução NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.

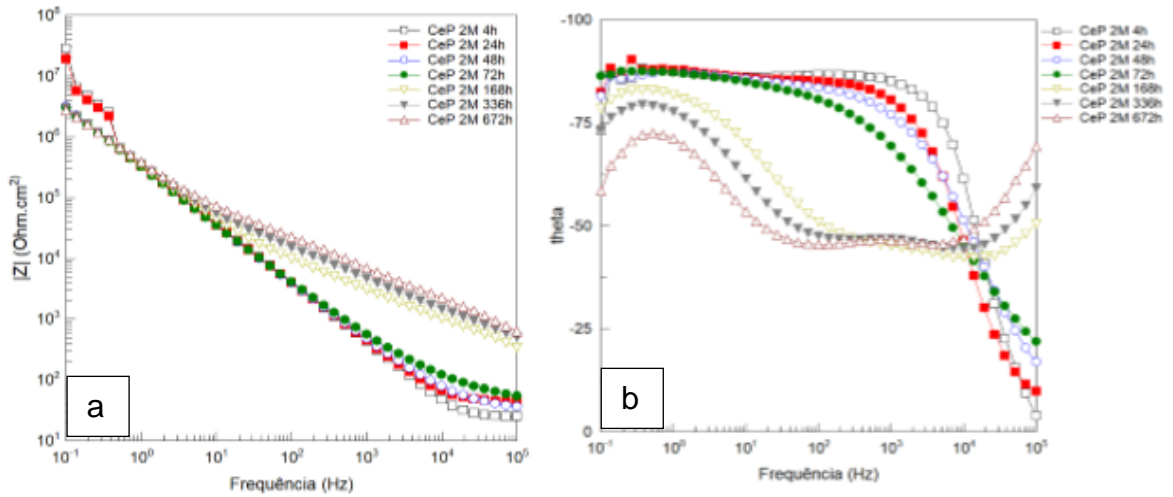


Figura 10 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a amostra da liga 2024 -T3 clad com pós-tratamento CeP 2M em solução NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.

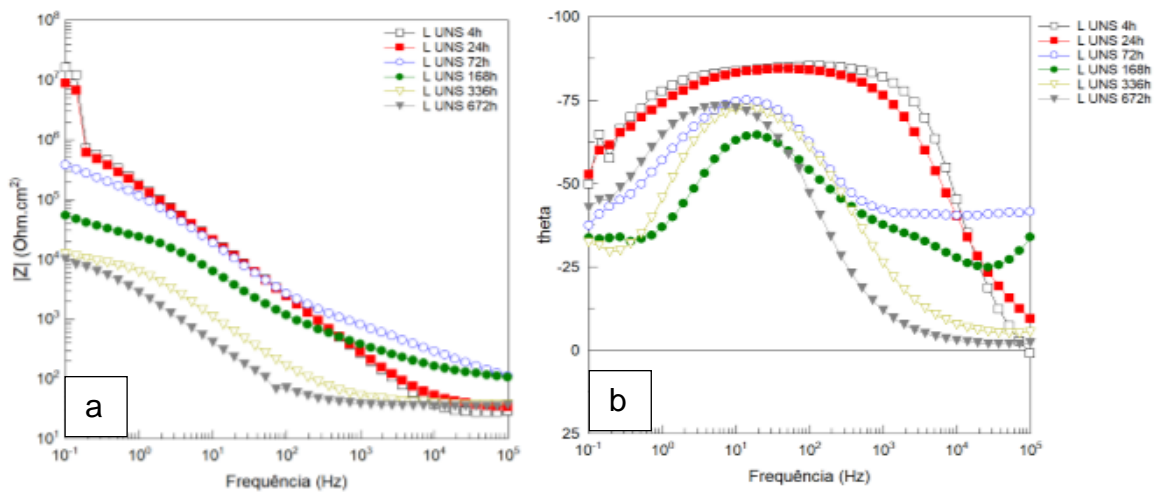
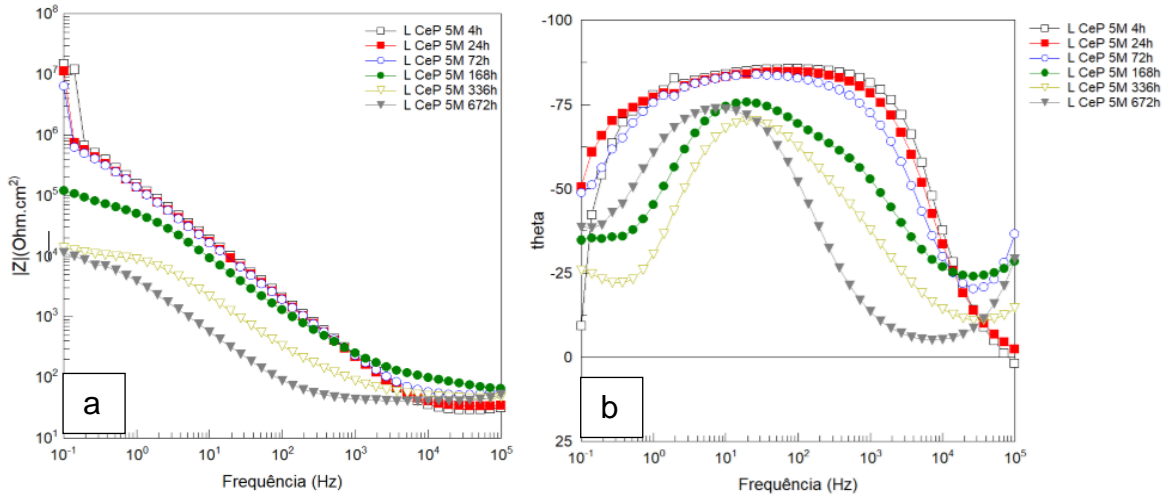
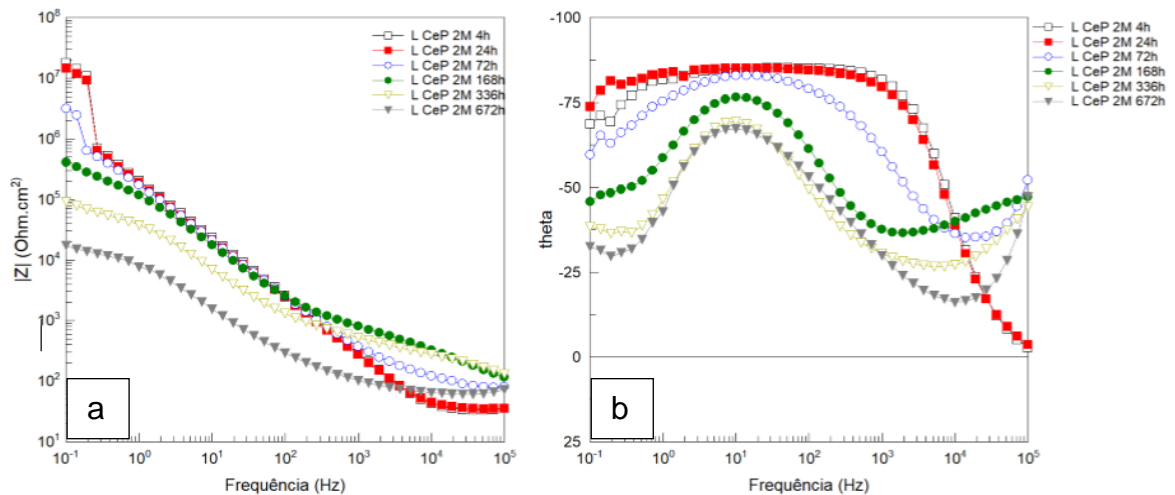


Figura 11 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024-T3 sem pós-tratamento (L UNS) em solução de NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.

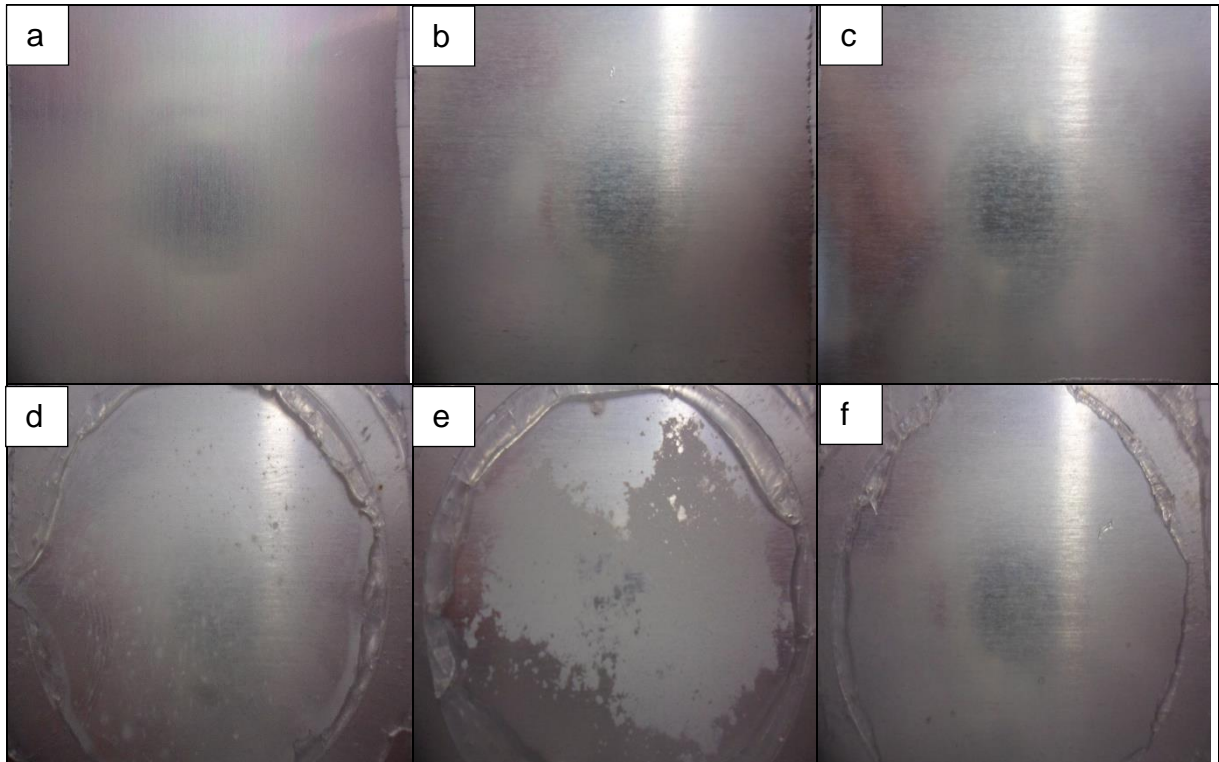




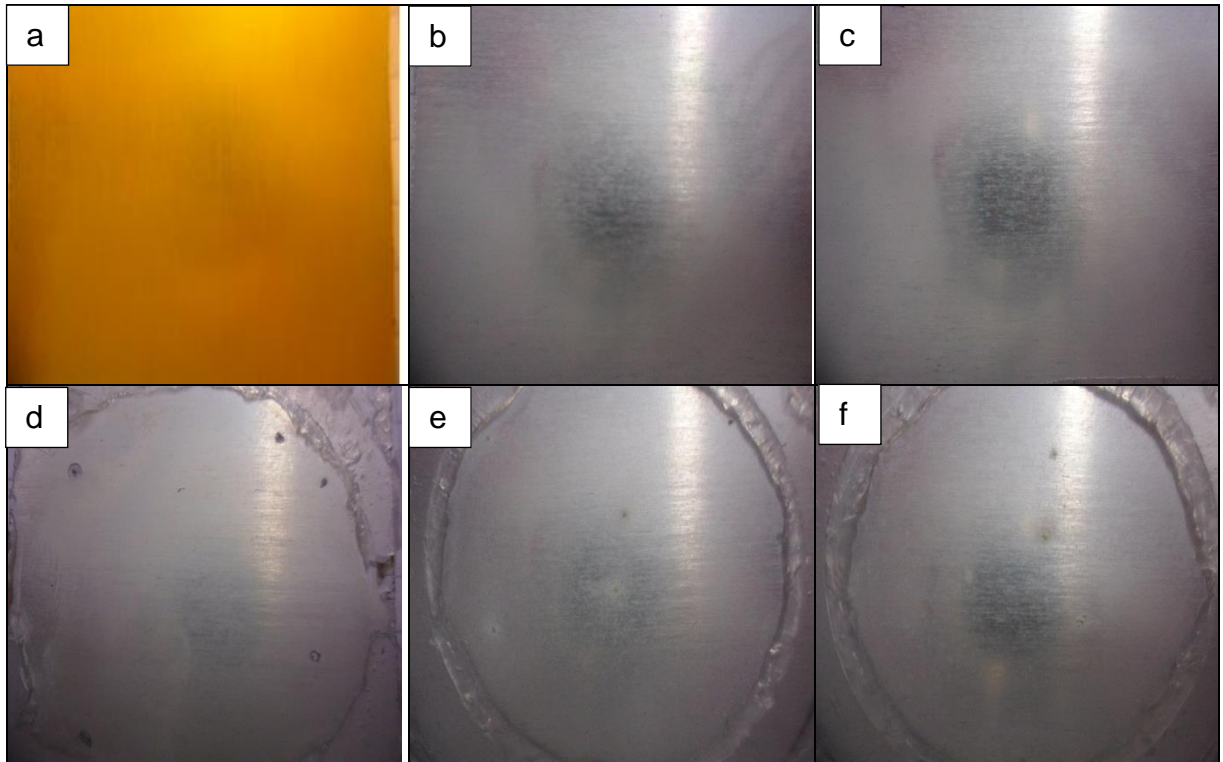
**Figura 12 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024-T3 com o pós-tratamento L CeP 5M, em solução de NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.**



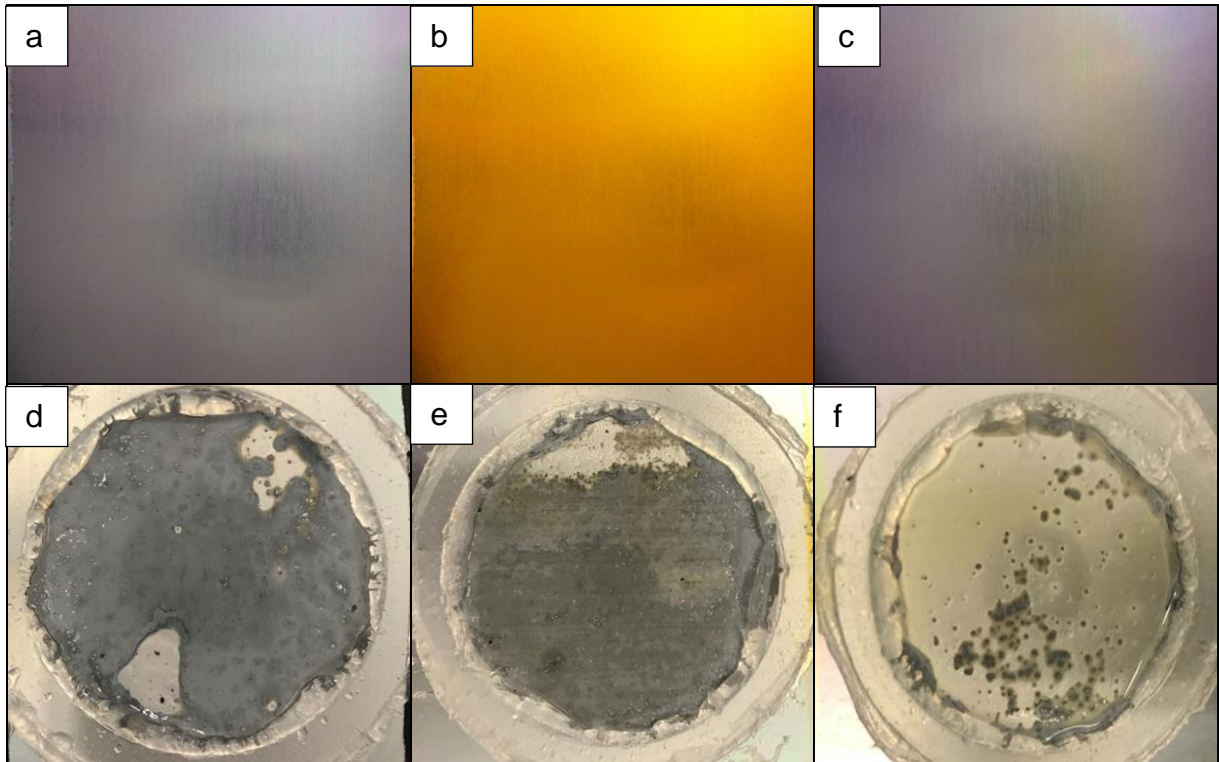
**Figura 13 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para amostra da liga 2024-T3 com o pós-tratamento L CeP 2M, em solução de NaCl 0,1 M durante 672 horas de imersão.**



**Figura 14 - Imagens fotográficas de amostras da liga 2024-T3 clad anodizadas em TSA sem UNS (a-d) e com os pós-tratamentos: HW 20M (b-e) e Ce 20M (c-f), antes (a-c) e depois (d-f) de 672h de imersão em solução de NaCl 0,1M.**



**Figura 15 - Imagens fotográficas de amostras da liga 2024-T3 clad anodizadas em TSA e com os pós-tratamentos CeP 20M (a-d); CeP 5M (b-e); CeP 2M (c-f), antes (a-c) e depois (d-f) de 672h de imersão em solução de NaCl 0,1M.**



**Figura 16 - Imagens fotográficas das amostras da liga 2024-T3 anodizadas em TSA sem L UNS (a-d) e com os pós-tratamentos: L CeP 5M (b-e) e L CeP 2M (c-f), antes (a-c) e depois (d-f) de 672h de imersão em solução de NaCl 0,1M.**