

Universidade de São Paulo (USP)
Escola de Engenharia de Lorena (EEL)

PROPOSTA DE PESQUISA
DOUTORADO

Investigação da potencialidade do processo de anodização sulfúrico-tartárico com selagem à base de sais de cério para a liga Al7075-T6 visando aplicação no setor aeronáutico

Candidata: Barbara Lois Mathias de Souza

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Tomachuk dos Santos Catuogno

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Lorena

Novembro de 2021

RESUMO

O processo de anodização é muito importante para as ligas de alumínio de uso aeronáutico, tanto como meio de proteção contra a corrosão como para preparação da superfície para posterior aplicação de pintura. No entanto, utilizam eletrólitos contendo Cr^{6+} que, apesar de eficientes, devem ser banidos de uso industrial devido às suas características poluentes e carcinogênicas. Até o momento, nenhum processo encontra-se disponível de forma a substituir completamente o processo de anodização crômica no que diz respeito à resistência à corrosão, além de não propiciarem aderência semelhante para os revestimentos aplicados. A proposta deste projeto é desenvolver um sistema de proteção à liga Al7075-T6 composto por anodização à base de ácido sulfúrico-tartárico (do inglês, TSA) e selagem em eletrólitos contendo sais de cério, para melhorar a resistência à corrosão e conferir propriedades de auto regeneração ao filme de óxido obtido. Os parâmetros de anodização e selagem serão otimizados levando em consideração o tempo de imersão, temperatura, pH, agitação e concentração dos eletrólitos. A caracterização microestrutural do filme óxido será realizada por microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), microscopia de força atômica (AFM) e difratometria de raios X (DRX); a espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) será empregada para a caracterização química. A avaliação da resistência à corrosão será realizada por curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica, curvas de polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaio em câmara de névoa salina. Trata-se, portanto, de processos inovadores totalmente voltados para atender as diretrizes ambientais. Os resultados serão comparados com corpos de prova obtidos, em escala industrial, pelo processo de anodização crômica e hidrotérmicamente seladas. Neste contexto, acredita-se que o desenvolvimento deste estudo contribuir-se-á de forma positiva na viabilização da anodização TSA como alternativa a crômica.

Palavras-Chaves: anodização, selagem, TSA, Al7075-T6, corrosão, ligas aeronáuticas

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Na indústria aeronáutica, a anodização com ácido crômico (CAA), também conhecida como anodização crômica, é amplamente utilizada para ligas de alumínio, preservando as propriedades protetivas do substrato [1,2]. A camada anódica formada possui excelente resistência à corrosão devido às características inibidoras do íon cromato e, à sua capacidade de regenerar regiões com falhas na camada de óxido [3,4]. Além disso, atua como uma excelente base de ancoragem para aplicação de revestimentos. No entanto, as preocupações toxicológicas e ambientais associadas ao uso de Cr^{6+} em processos industriais levam a necessidade de investigar substitutos à CAA e à implementação de eletrólitos de anodização alternativos [5,6].

A anodização com ácido sulfúrico (SAA) vem sendo utilizada industrialmente para ligas de alumínio com uma ampla gama de aplicações [7]. O processo é extremamente versátil no que diz respeito às propriedades da camada anodizada, e pode ser controlado alterando-se o potencial aplicado ou a temperatura do banho. Há dois tipos: anodização sulfúrica convencional e anodização sulfúrica dura. As principais diferenças estão na temperatura de operação, no uso de aditivos, na densidade de corrente e no potencial aplicado no processo [8]. A temperatura de operação da SAA dura varia de 0°C a 10°C , enquanto as densidades de corrente ficam entre $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ e $3,6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Por outro lado, o processo convencional é operado próximo à temperatura ambiente (20°C - 25°C) com densidades de corrente menores [8]. Devido às condições operacionais (temperaturas mais baixas, densidades de corrente mais altas), a SAA dura produz uma camada de óxido mais espessa em comparação com a SAA convencional.

A anodização dura com ácido sulfúrico é recomendada quando uma maior resistência à abrasão se faz necessária. O SAA foi estabelecido como uma alternativa para substituir o CAA [9, 10]. Porém, um ponto negativo associado ao processo é a redução da resistência à fadiga [7, 8]. Outra desvantagem associada ao SAA é a ação corrosiva do

eletrólito retido na estrutura da camada porosa de alumínio anodizado (AAO) sobre o substrato de alumínio [7, 8].

Ácidos como oxálico, fosfórico, bórico, sulfo-salicílico e tartárico estão sendo adicionados ao ácido sulfúrico para compor o banho de anodização isento de íon cromato [11]. Desses, o ácido tartárico é o que apresenta maior interesse pois é capaz de produzir uma camada de óxido com porosidade regular [12].

A indústria aeronáutica europeia já emprega um processo de anodização envolvendo a adição de ácido tartárico em eletrólito de ácido sulfúrico diluído, denominado anodização com ácido tartárico-sulfúrico (TSA) para ligas Al2024 [5]. Esse banho é considerado ambientalmente amigável e apresenta propriedades de resistência à corrosão compatíveis com as exigências da indústria aeroespacial e com adequada adesão da tinta [2, 13]. Além disso, de acordo com alguns autores, as camadas de óxido obtidas por TSA apresentam proteção anticorrosiva comparável às formadas em banhos de ácido crômico [1, 14]. Portanto, é de especial interesse a adição de ácido tartárico ao banho SAA, resultando na anodização tartárico-sulfúrica (TSA) para ser utilizado em ligas Al7075-T6. A otimização do banho, também, é de extrema importância considerando a possibilidade de ser colocado no mercado.

Após a anodização, emprega-se o processo de selagem, onde ocorre o bloqueio parcial ou total dos poros da camada com o intuito de aumentar a resistência à corrosão em meios agressivos. A selagem hidrotérmica é a mais comum. A temperatura empregada é de 90°C a 100°C. E, considerando que a cinética da reação é lenta, o gasto de energia é elevado, o que induz à substituição desse processo por mecanismo de selagem a temperatura menores e ecologicamente amigável [15].

Nesse contexto e com a finalidade de conferir propriedades de *self-healing* (auto regeneração) ao filme óxido obtido por TSA sem alterar significativamente sua morfologia, resistência à corrosão e propriedades de adesão, esses serão pós-tratados (processo de

selagem) em banhos contendo íons de cério, em diferentes condições de temperatura, concentração, pH, agitação e tempo de imersão. O íon cério foi escolhido por ser utilizado como inibidor de corrosão, de acordo com diversos trabalhos publicados em literatura [16-20].

Assim, um estudo do efeito sinérgico dos dois processos propostos (anodização e selagem) para a liga Al7075-T6, visando melhorar a resistência à corrosão, se faz urgente para as indústrias aeronáuticas. A inovação do projeto está relacionada a ganhos de eficiência nos processos produtivos, redução de insumos e rejeitos tóxicos e agressivos ao meio ambiente e ao homem potencializando a competitividade, que é um fator fundamental para o crescimento econômico sustentável de uma sociedade.

2. OBJETIVO

O objetivo principal é realizar uma ampla investigação do comportamento eletroquímico e detalhada caracterização microestrutural do filme óxido obtido pelo processo de anodização sulfúrico-tartárico (TSA) com posterior selagem, em solução contendo sais de cério, para a liga Al7075-T6 utilizada nos sistemas hidráulico e pneumático de aeronaves, a fim de verificar se os mesmos apresentam desempenho comparável ao exibido pelo processo de anodização crômica e selagem hidrotérmica, atualmente em uso na empresa parceira.

Para atingir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- obter filme fino de óxido poroso por anodização TSA com posterior selagem em substituição ao processo convencional à base de Cr^{6+} ;
- investigar, no processo de selagem, a influência dos parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, concentração e agitação sobre as propriedades do filme óxido;

- caracterizar os corpos de prova (cps) quanto à morfologia, microestrutura e composição química utilizando técnicas avançadas e relacioná-las com o comportamento frente à corrosão;
- realizar ensaios de resistência à corrosão com técnicas eletroquímicas de corrente contínua e alternada e, por ensaios acelerados em câmaras em meio agressivo à base de cloretos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alumínio é considerado resistente à corrosão em meios neutros, esse comportamento se deve à formação de uma fina camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície do metal [21]. A espessura do óxido formado no ar à temperatura ambiente varia entre (2 e 3) nm [22], porém é aderente e compacto, estabelecendo uma barreira protetora entre o metal e o meio circundante.

As reações eletroquímicas gerais que ocorrem durante a corrosão do alumínio podem ser representadas da seguinte forma [23]:

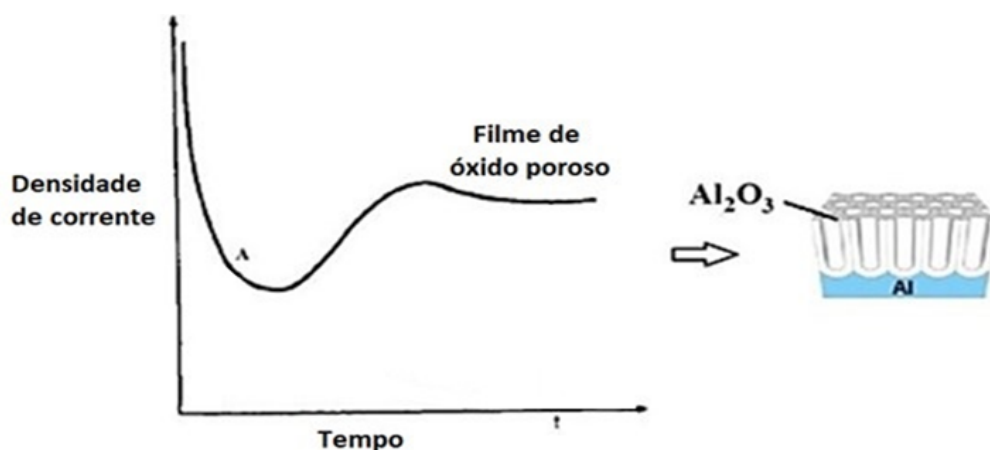


Uma das metodologias mais utilizadas para melhorar a resistência à corrosão do alumínio e de suas ligas é a anodização, que consiste no espessamento da camada de óxido de alumínio formada pela aplicação de um potencial anódico em banhos com composições adequadas. O processo foi relatado pela primeira vez por Buff, em 1857, ao observar que o alumínio ficava coberto por uma camada de óxido quando colocado no lado anódico de uma célula eletrolítica [24]. As propriedades do óxido anodizado de alumínio

(AAO) podem ser controladas pela seleção apropriada do banho de anodização e dos parâmetros aplicados, como voltagem aplicada e temperatura do banho [25, 26].

A literatura relata que a porosidade e o diâmetro dos poros dependem principalmente do potencial de anodização e da temperatura [25,27]. Com o aumento do potencial de anodização em uma temperatura constante, a densidade de corrente aumenta formando poros com diâmetros maiores e reduzindo a porosidade [28-30]. No mesmo sentido, com o aumento da temperatura e mantendo constante o potencial aplicado, a agressividade do eletrólito aumenta, potencializando a dissolução química do filme anódico e dilatando os poros [27], conforme representado na Figura 1.

Figura 1 - Curva corrente-tempo para a anodização de um filme AAO poroso.



Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, 2014 [31].

Devido à capacidade de produção de filmes de óxido com propriedades de engenharia desejáveis, como dureza, resistência à corrosão e abrasão, a tecnologia para a produção de AAO poroso tem recebido grande atenção da indústria [31].

A incorporação de íons do eletrólito em AAO durante a anodização é um fenômeno bem conhecido [31, 32]. Eles são inicialmente incorporados na camada de barreira como

O^{2-} por decomposição de H_2O , como íons fornecidos pelo banho de anodização e, em seguida, nas paredes dos poros durante o crescimento da camada porosa [33, 34].

A quantidade de íons incorporados ao filme anódico aumenta com o potencial de anodização [35, 36]. Han et al. (2013) [37] observaram uma diminuição na taxa de incorporação de íons com o tempo de anodização relacionada à redução da concentração de eletrólitos na condição de crescimento em regime permanente (tensão, temperatura e corrente fixas).

A adição de ácido tartárico ao banho de anodização não modifica significativamente as propriedades elétricas nem a morfologia do filme anódico poroso [6], por ser um ácido fraco não muito agressivo ao filme de óxido formado durante a anodização [6, 38]. Além disso, requer alta temperatura e um potencial superior a 150 V para produzir uma ação dissolvente semelhante à do ácido sulfúrico, portanto, nas tensões práticas aplicadas durante a anodização TSA não há incorporação de íons tartarato no filme anódico [38]. Arenas (2010) [5] e Curioni (2009) [6] relataram que a adição de ácido tartárico ao banho de anodização de ácido sulfúrico melhora a resistência à corrosão das camadas anódicas após o selamento hidrotérmico devido à presença de ácido tartárico residual na solução dos poros após a anodização.

O selamento hidrotérmico (HTS) consiste simplesmente na imersão da parte anodizada em um banho de água fervente deionizada por um determinado tempo. Devido à sua simplicidade e à ausência de produtos químicos, o HTS é usado industrialmente como um pós-tratamento para AAO poroso para melhorar a resistência à corrosão. No entanto, o processo de selagem dos poros é complexo e consiste em vários estágios sucessivos que podem evoluir por anos quando AAO poroso selado é exposto a atmosferas agressivas ou levemente agressivas [39,40], resultando em uma melhoria das propriedades anticorrosão da peça anodizada com o tempo de exposição.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esse projeto será desenvolvido tomando como base dados da literatura sobre o tema. Os corpos de prova (cps) da liga Al7075-T6 serão fornecidos pela empresa parceira. A composição nominal da liga consta na Tabela 1 e a composição real será obtida por espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP-AES).

Os resultados serão comparados com cps obtidos industrialmente pelo processo de anodização crômica e com selagem realizada em água quente contendo dicromato de potássio (em ambos os processos há presença de íons cromatos).

Tabela 1 – Composição química nominal da liga Al7075-T6 (%massa)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	Outros
0,4	0,5	1,2 - 2,0	0,3	2,1 - 2,9	0,18 - 0,28	5,1-6,1	0,2	87,17 - 99,00	0,05 - 0,15

Fonte: ASM International (1991) [41].

4.1. Estudo técnico-científico para viabilizar o processo de anodização TSA

Os cps serão submetidos, inicialmente, a um processo de limpeza que envolve as seguintes etapas: desengraxe a vapor, desengraxe alcalino, decapagem ácida e abrilhantamento em HNO_3 . Entre as etapas os cps serão enxaguados em água deionizada. Em seguida, serão lixados com lixa de SiC até # 4000 e posterior polimento utilizando pasta de diamante de 1 μm .

A anodização da liga Al7075-T6 será realizada em escala de laboratório. A composição de partida do eletrólito é: 40 g/L de H_2SO_4 + 80 g/L $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$, aplicando um potencial constante de 14 V/cm² por 20 min [42-44, 15].

A composição do eletrólito TSA e os parâmetros de deposição serão otimizados visando obter uma camada fina de óxido poroso similar àquela obtida com a anodização

crômica. Para definir a faixa de valores a serem estudados será feita uma ampla revisão bibliográfica e reuniões com a empresa.

Serão avaliados a adição de bactericida e de surfactante para garantir a molhabilidade dos catodos e, assim, garantir o fluxo de corrente durante o processo de anodização.

4.2. Estudo técnico-científico para viabilizar o processo de selagem com sais de cério

Após a anodização TSA, os cps serão selados em eletrólito contendo sais de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os parâmetros a serem investigados são: pH, concentração, agitação, tempo de imersão e temperatura.

A otimização da composição do banho será feita utilizando um Projeto Fatorial de Experimentos (PFE). O PFE é uma técnica estatística que permite estudar simultaneamente os efeitos individuais e interações de diversos fatores. Compreende uma fase inicial de desenvolvimento de uma estrutura para a manipulação e execução experimental das variáveis (fatores) seguida de uma segunda etapa analítica, onde são extraídas as informações relevantes obtidas do experimento.

Após a selagem os cps serão enxaguados, secos com jato de ar quente e colocados em dessecador até serem analisados.

O processo de selagem será otimizado visando melhorar as propriedades protetivas, não sendo desejado o fechamento total dos poros, pois prejudicaria a adesão da tinta nas etapas posteriores (processo de pintura). O íon cério foi escolhido devido às perspectivas de auto regeneração verificadas na literatura [45, 46].

4.3. Caracterização superficial, microestrutura e composição química

As análises a serem realizadas, antes e depois dos ensaios de corrosão, são:

- ❑ caracterização macroscópica com vista desarmada e com microscópio óptico (MO) visando uma inspeção visual;
- ❑ análise da morfologia com auxílio de MEV e AFM tendo como objetivo verificar o aspecto superficial das camadas com e sem selagem;
- ❑ microanálise pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) visando obter a composição do filme do ponto de vista quali e semiquantitativo e, também, para verificar a homogeneidade da camada obtida;
- ❑ medidas de espessura de camada por microscopia eletrônica de varredura, em secção transversal, conforme a norma ASTM B487-85(2013) para verificar a uniformidade dos revestimentos;
- ❑ análise da microestrutura mediante DRX para a identificar as fases presentes;
- ❑ análise química quali e quantitativa superficial e em função da profundidade por XPS. A excitação por raios X permite que os níveis atômicos mais internos sejam sondados e o deslocamento químico resultante fornece uma indicação do estado de oxidação do material na superfície.

4.4. Avaliação da resistência à corrosão

Para realizar os ensaios eletroquímicos será utilizado uma célula composta por: eletrodo de trabalho (cps); eletrodo de referência (Ag|AgCl); contra-eletrodo (Pt) acoplada a um potenciostato/galvanostato com analisador de frequência.

Os ensaios a serem realizados são:

- ❑ ensaios eletroquímicos de corrente contínua: potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão, curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica e, curvas de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L, os quais fornecerão dados relativos à densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão, potencial de passivação e

potencial de pite;

❑ ensaios eletroquímicos de corrente alternada: EIS em solução de NaCl 0,5 mol/L. A análise será feita no sentido de se estabelecer um modelo físico-químico que possa explicar a evolução da resposta eletroquímica em função do tempo de contato no eletrólito teste. Os cps serão monitorados durante uma semana visando obter informações da cinética da reação. Dependendo do resultado esse tempo poderá ser ampliado;

❑ interpretação dos dados de EIS mediante ajuste com circuitos equivalentes apropriados para cada caso estimando os valores dos componentes do circuito. As análises quantitativas serão seguidas utilizando o software ZPLOT® da Solartron, que é o mais difundido na comunidade científico-tecnológico;

❑ ensaio acelerado em câmara de névoa salina conforme norma ASTM B117-19.

Será realizado um extenso registro fotográfico dos cps para acompanhar o processo de corrosão.

5. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Tabela 2 – Cronograma de execução das atividades

Etapas	semestres							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Revisão da literatura	X	X	X	X	X	X	X	X
Estudo técnico-científico para viabilizar o processo de anodização TSA	X	X	X					
Estudo técnico-científico para viabilizar o processo de selagem com sais de Ce		X	X	X	X			
Caracterização superficial e microestrutura e composição química		X	X	X	X	X	X	
Avaliação da resistência à corrosão			X	X	X	X	X	X
Discussão dos resultados			X	X	X	X	X	X
Elaboração de artigos				X		X		X
Defesa da Tese								X

6. RESULTADOS ESPERADOS

Com a execução desse projeto será possível realizar estudos sistemáticos tanto para a geração de novos conhecimentos científicos quanto para obtenção de dados que permitirão colocar no mercado um processo com tecnologia limpa para a liga Al7075-T6, substituindo assim a anodização crômica utilizada no setor aeronáutico.

Espera-se, também, que a selagem com sais de cério aumente a resistência à corrosão e confira propriedades de auto regeneração à camada anodizada, sem causar fechamento dos poros, mantendo as propriedades de adesão à camada de tinta aplicada posteriormente.

Os resultados obtidos serão apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais e publicados em periódicos internacionais de reconhecida política editorial na área de materiais/revestimentos/eletroquímica/corrosão.

7. INFRAESTRUTURA E RECURSOS NECESSÁRIOS

A EEL-USP possui os principais equipamentos para realização da pesquisa e o Grupo de pesquisa liderado pela orientadora (Prof^a. Célia Tomachuk) e pelo co-orientador (Prof. Carlos Ângelo Nunes) dispõe de recursos financeiros de outros projetos para aquisição dos consumíveis e de todas as atividades que envolvam contratação de serviço de terceiros.

Para a realização desse projeto foram estabelecidas parcerias com a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP e com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN para realização de ensaios com técnicas complementares.

Destaca-se que esta pesquisa ocorre no âmbito de um convênio celebrado entre a empresa Liebherr Aerospace Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Aeronáuticos EIRELI e a USP/EEL, coordenado pela Profa. Célia Tomachuk, publicado no DOU 131(138)-47 do dia 20 de julho de 2021.

REFERÊNCIAS

- [1] GARCÍA-RUBIO, M.; LARA, M. P. DE; OCÓN, P.; DIEKHOFF, S.; BENEKE, M.; LAVÍA, A.; GARCÍA, I. **Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric– sulphuric anodic films**. *Electrochimica Acta*, v.54, p.4789–4800, 2009a.
- [2] 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.
- [3] KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; ADDISON, R.; WALDROP, J. **Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys**. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, p. 58-66, 2001.
- [4] ZHAO, J.; XIA, L.; SEHGAL, A.; LU, D., MCCREERY, R. L.; FRANKEL, G. S. **Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3**. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, p. 51-57, 2001.
- [5] ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DAMBORENEA, J. J. DE. **Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy**. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 8704-8708, 2010.
- [6] CURIONI, M.; SKELDON, P.; KOROLEVA, E.; THOMPSON, G. E.; FERGUSON, J. **Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy**. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 156(4), p.C147-C153, 2009.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Tratamento de Superfície**. Guia técnico do alumínio. 1a ed. São Paulo: ABAL, 1996. p. 39-56
- [8] COTELL, C. M.; SPRAGUE, J. A.; SMIDT, F. A. **Anodizing**. *ASM Handbook*, 1994. v. 5: *Surface Engineering*, p. 482-493.
- [9] VIEJO, F.; ABURAS, Z.; COY, A. E.; GARCIA-GARCIA, F. J.; LIU, Z.; SKELDON, P.;

THOMPSON, G. E. **Performance of Al alloys following excimer LSM—anodising approaches.** Surface and Interface Analysis, v. 42, p. 252-257, 2010.

[10] FELIU, S. J.; BARTOLOME, M. J.; GONZÁLEZ, J. A. LOPEZ, V.; FELIU, S. **Passivating oxide film and growing characteristics of anodic coatings on aluminium alloys.** Applied Surface Science, v. 254, p. 2755–2762, 2008.

[11] DOMINGUES, L.; FERNANDES, J. C. S.; DA CUNHA BELO, M.; 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, Vol. 45, p. 149-160, 2003.

[12] ONO, S.; SAITO, M.; ASOH, H. **Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes.** Electrochimica Acta, v. 51, n. 5, p. 827-833, 2005.

[13] FENG, Z.; LIU, Y.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P. **Sol–gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy.** Electrochimica Acta, v. 55, p. 3518–3527, 2010.

[14] 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, 2009b.

[15] COSTENARO, H.; LANZUTTI, A.; PAINT, Y.; FEDRIZZI, L.; TERADA, M.; DE MELO, H.G.; OLIVIER, M.-G. **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, Vol. 324, p. 438-450, 2017.

[16] WILSON, L.; HINTON, B. **A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating,** Australian Patent WO 88 /06639, 1988.

[17] DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. **Cerium-based conversion layers on aluminium alloys.** Applied Surface Science, Vol. 172, No. 3, p.312-322, 2001.

- [18] PALOMINO, L.E.M.; DE CASTRO, J.F.W.; AOKI, I.V.; DE MELO, H.G. **Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys**. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 14, No. 4, p. 651-659, 2003.
- [19] HUGHES, A.E.; SCHOLLES, F.H.; GLENN, A.M.; LAU, D.; MUSTER, T.H.; and HARDIN, S.D. **"Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al^{3+} ions"**, Surf. Coatings Technol., Vol. 203, No. 19, p. 2927-2936, 2009.
- [20] LAU, D.; GLENN, A.M.; HUGHES, A.E.; SCHOLLES, F.H.; MUSTER, T.H.; and HARDIN, S.G. **"Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, Part II: The role of localised reactions,"** Surf. Coatings Technol., Vol. 203, No. 19, p. 2937-2945, 2009.
- [21] TROMPETTE, J. L.; ARURAUULT, L.; FONTORBES, S.; MASSOT, L. **Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates**. Electrochimica Acta, v. 55, p. 2901–2910, 2010.
- [22] SHIMIZU, K.; FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; GOTOH, A.; KOBAYASHI, K. **On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum**. Oxidation of Metals, v. 35, n. 5/6, p. 427-439, 1991.
- [23] TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. **Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys**. Progress in Organic Coatings, v. 33, p. 91–100, 1998.
- [24] VARGEL, C. Corrosion of Aluminium. Elsevier Science, 1st ed., p. 190, 2004.
- ZHU, X.; SONG, Y.; LIU, L.; WANG, C.; ZHENG, J.; JIA, H.; WANG X. **Electronic currents and the formation of nanopores in porous anodic alumina**. Nanotechnology, v. 20, 2009.
- [25] THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SAKAIRI, M.; SKELDON, P.; ZHOU,

X.; WOOD, G. C. **Anodizing of aluminium alloys**. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, v. 71, p. 228 – 238, 1999.

[26] WHELAN, M.; CASSIDY, J.; DUFFY, B. **Sol–gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium**. Surface and Coatings Technology, v. 235, p. 86–96, 2013.

[27] AERTS, T.; DIMOGERONTAKIS, TH.; GRAEVE, I. DE.; FRANSAER, J.; TERRYN, H. **Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film**. Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 7310–7317, 2007.

[28] DEBUYCK, F.; MOORS, M.; VAN PETEGHEM, A. P. **The influence of the anodization temperature and voltage porosity of the anodization layer on aluminium**. Materials Chemistry and Physics, v. 36, p. 146-149, 1993.

[29] ONO, S.; MASUKO, N. **Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum**. Surface and Coatings Technology, v. 169, p. 139–142, 2003.

[30] THEOHARI, S.; KONTOGEORGOU, CH. **Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052**. Applied Surface Science, v. 284, p. 611– 618, 2013.

[31] LEE, W.; PARK, S. **Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures**. Chemical Reviews, v. 114, p.7487–7556, 2014.

[32] DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. **Anodic oxide films on aluminum**. Chem. Rev., v. 69 (3), p. 365-405, 1969.

[33] PATERMARAKIS, G.; CHANDRINOS, J.; MOUSSOUTZANIS, K. **Interface physicochemical processes controlling sulphate anion incorporation in porous anodic alumina and their dependence on the thermodynamic and transport properties of cations**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 510, p. 59-66, 2001.

[34] FARNAN, I.; DUPREE, R. **Structural Chemistry of Anodic Alumina**. Thin Solid Films, v. 173, p. 209-215, 1989.

- [35] ZHOU, F.; MOHAMED AL-ZENATI, A. K.; BARON-WIECHEĆ, A.; CURIONI, M.; GARCIA-VERGARA, S. J.; HABAZAKI, H.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. **Volume expansion factor and growth efficiency of anodic alumina formed in sulphuric acid.** Journal of The Electrochemical Society, v.158, p. C202-C214, 2011.
- [36] MÍNGUEZ-BACHO, I.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, S.; CLIMENT, A.; FICHO, D.; VÁZQUEZ, M.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M. **Influence of sulfur incorporation into nanoporous anodic alumina on the volume expansion and self-ordering degree.** The Journal of Physical Chemistry C, V. 119, p. 27392-27400, 2015.
- [37] HAN, H.; PARK, S. J.; JANG, J. S.; RYU, H.; KIM, K. J.; BAIK, S.; LEE, W. **In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: nonuniform impurity distribution in anodic oxide.** ACS Applied Materials and Interfaces, v. 5, p. 3441–3448, 2013.
- [38] 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, p. C521-C529, 2008.
- [39] GONZÁLEZ, J. A.; LOPEZ, V.; BAUTISTA, A.; OTERO, E. **Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements.** Journal of applied electrochemistry, v. 29, p. 229-238, 1999.
- [40] HAO, L.; CHENG, B. R. **Sealing Processes of Anodic Coatings-Past, Present and Future.** Metal Finishing, v. 98, p. 8-18, 2000.
- [41] ASM International. (1991b). **Engineered Materials.** HandBook, Vol 4
- [42] CAPELOSSI, V.R.; POELMAN, M.; RECLOUX, I.; HERNANDEZ, R.P.B.; DE MELO, H.G.; and OLIVIER, M.-G. **“Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating”,** Electrochim. Acta, Vol. 124, p. 69-79, 2014.

- [43] GUADAGNIN, H.C **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings**, PhD Thesis, São Paulo, 2017.
- [44] LIMA, M.V. **Influência de uma etapa de pós-tratamento em banho com íons Ce e H₂O₂ sobre a microestrutura e resistência à corrosão de camada anodizada em liga de Al com e sem clad**. Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [45] ERSHOV, S.; DRUART, M.-E.; POELMAN, M.; COSSEMENT, D.; SNYDERS, R.; OLIVIER, M.-G. **Deposition os cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings**. Corrosion Science, Vol. 75 p. 158-168, 2013.
- [46] YOGANANDAN, G.; PRADEEP PREMKUMAR, K.; BALARAJU, J. N. **Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy**. Surface & Coating Technology, Vol. 270, p. 249-258, 2015.