

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AA2024-T3



.....○

Rafael Emil Klumpp

Instituição: IPEN/CNEN

Trabalha na empresa Kluthe

rafael.emil.klumpp@usp.br

MELHOR TRABALHO ACADÊMICO
Prêmio Engenheiro Gerhard Ett
Patrocinado pelo Grupo Electrocell

ABSTRACT

Surface treatments of aluminum alloys based on rare earths have been shown as promising for replacement of treatments that have hexavalent chromium ions in their composition. The composition of the treatment solutions with rare earths is an important factor in the corrosion protection of the surface layer formed. In this work, the effect of objective of hydrogen peroxide addition to the treatment solution on the corrosion resistance of the AA2024-T3 alloy was investigated by electrochemical techniques and microscopic ones. The results showed that addition of hydrogen peroxide modifies the morphology of the layer formed, the mechanism of formation, and results in protection properties slightly lower than that of the layer formed in solution without peroxide.

RESUMO

Os tratamentos de superfície de ligas de alumínio em soluções contendo íons de terras raras têm se mostrado promissores para a substituição dos tratamentos que utilizam íons de cromo hexavalente em sua composição. A composição das soluções de tratamento com terras raras é um fator importante na propriedade de proteção à corrosão da camada superficial formada. Neste trabalho, o efeito da adição de peróxido de hidrogênio à solução de tratamento para proteção à corrosão da liga AA2024-T3 foi investigado por técnicas eletroquímicas e microscópicas. Os resultados mostraram que a adição do peróxido de hidrogênio altera a morfologia da camada, o mecanismo de formação desta e resulta em propriedades de proteção levemente inferiores às da camada formada na ausência de peróxido.

INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio possuem extensa gama de aplicações, desde embalagens de bebidas e alimentos, como material de construção em janelas e esquadrias, e em aplicações avançadas, como na fabricação de aviões, satélites e reatores nucleares. A importância das ligas de alumínio é tão grande que se admite que o desenvolvimento tecnológico alcançado nos dias de hoje teria sido impossível sem as mesmas. Todavia, especialmente no caso das ligas de interesse aeroespacial, para obtenção das propriedades de resistência mecânica se faz necessária a adição de elementos de liga ao alumínio [1–3]. Esta adição de elementos de liga ao alumínio resulta na formação de precipitados, que são responsáveis pelo endurecimento do alumínio. Entretanto, estes são responsáveis por heterogeneidades na superfície e, por consequência, a possível formação de micro pilhas que resultam na diminuição da resistência à corrosão destas ligas [1–3]. A corrosão produz danos nas ligas de alumínio que comprometem as estruturas, podendo até causar perdas humanas. As ligas que possuem alta resistência mecânica, especialmente as ligas das séries 2XXX são de grande interesse em aplicações nas indústrias militares e aeroespaciais, possuem grande número de precipitados em sua microestrutura e alta suscetibilidade à corrosão localizada. Dessa forma, é de extrema importância a utilização de métodos de proteção contra a corrosão para estas ligas. [4]

Neste contexto revestimentos de conversão em presença de compostos de terras raras têm sido consideradas as opções mais promissoras para substituição das camadas com cromo hexavalente em ligas de alumínio. [4] Isto é atribuído à característica de dos íons de lantanídeos, como Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , que formam hidróxidos insolúveis. Estes, precipitam na superfície e atuam como inibidores de corrosão de alumínio e suas ligas, com a vantagem de apresentarem baixa toxicidade [5]. Uma vez que a precipitação ocorre em regiões onde os íons hidroxila são gerados, em consequência da reação de redução do oxigênio, os íons de terras raras agem como inibidores catódicos. Dentre eles, o cério é que tem despertado maior interesse, dado as suas excelentes propriedades mecânicas [4,6]. Além disso, a camada de conversão formada em soluções contendo estes elementos resulta em aumento da resistência à corrosão localizada das ligas de alumínio [4].

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas de alumínio AA2024-T3 utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela EMBRAER (Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A). A composição da liga 2024 (% em massa) é dada na Tabela 1. Esta composição atende a norma NBR 6834:2000 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). O termo T3 se refere ao tratamento termomecânico que compreende as seguintes etapas: (1) solubilização; (2) trabalho a frio e; (3) envelhecimento natural. Este tratamento tem por objetivo aumentar a resistência mecânica após solubilização.

Tabela 1: Composição química (% em massa) da liga AA2024-T3

Elemento	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Sn*	Zn*
Composição	ND	4,06%	0,16%	0,111%	0,63%	<0,18	195,71

* Concentração em ppm

O tratamento das amostras da liga de alumínio foi realizado a partir de uma solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Nitrato de Cério hexahidratado) sem (Ce) e contendo peróxido de hidrogênio (CeHP). A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da sequência de tratamento e das análises aplicadas. Onde: (Ce) se refere à solução de Nitrato de Cério Hexahidratado sem a presença do Peróxido de Hidrogênio; (CeHP) se refere à solução de Nitrato de Cério Hexahidratado com a presença de Peróxido de Hidrogênio; (Mev) se refere a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura; (AFM) se refere à técnica de Microscopia de Força Atômica; (Imersão) à avaliação da superfície por microscopia óptica após imersão em solução agressiva e; (EIE) se refere à técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

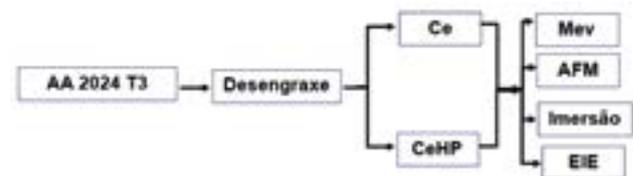


Figura 1 - Diagrama esquemático da sequência de tratamento e análises aplicadas a este estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de Imersão

A observação por microscopia óptica da superfície das amostras após o período de 168 horas de imersão em solução de 0,1 mol. L⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl),

MATÉRIA TÉCNICA

evidencia a diferença entre os dois tratamentos a base de cério avaliados neste estudo. Embora ambas as amostras apresentem pites após o período de exposição à solução, a amostra tratada em solução de nitrato de cério em presença de peróxido de hidrogênio, Figura 2a, apresentou um resultado de proteção à corrosão inferior quando comparado à amostra tratada em solução de nitrato de cério sem a presença de peróxido de hidrogênio, Figura 2b. Ataque severo e bem distribuído em toda a superfície da amostra tratada com solução de CeHP foi observado.

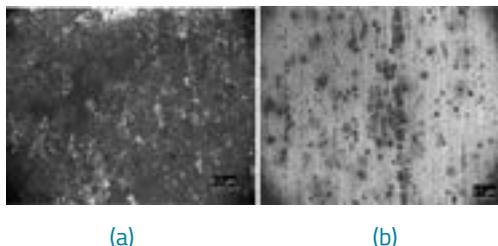


Figura 2 - Aspecto da superfície da AA2024 T3 após ensaio de imersão $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 168h, onde (a) amostra tratada em solução de com cério em presença de peróxido de hidrogênio e (b) amostra tratada em solução com cério sem peróxido de hidrogênio.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3 mostra o recobrimento da superfície da liga de AA 2024 T3 após o tratamento em solução CeHP, na qual se pode notar o craqueamento da superfície. Estes defeitos observados no recobrimento também foram relatados por outros autores [4,5,7]. Entretanto, o recobrimento da superfície da liga de AA 2024 T3 após tratamento em solução Ce, Figura 5, não mostrou diferença significativa em relação à liga sem tratamento. Não foi observada a formação de camada ou filme no substrato, contudo foi possível notar por meio dos ensaios de imersão em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 168 horas resistência à corrosão superior. Portanto, a presença de peróxido de hidrogênio altera a morfologia da camada formada bem como o mecanismo de deposição da mesma.

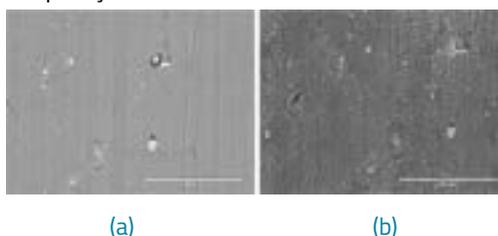


Figura 3 - A Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da amostra da Liga AA 2024 T3 antes e depois do tratamento com solução de cério sem presença de peróxido de hidrogênio

Techmetal

COMPROMISSO COM A QUALIDADE

Vinte e quatro anos desenvolvendo produtos químicos para galvanoplastia, anodização e pintura com pesquisas, inovação, tecnologia e qualidade.

Solicite a visita de um de nossos representantes comerciais.

Techmetal
química

Avenida Vila Erma, 5.264
Vila Erma - São Paulo - SP
www.techmetal.com.br
techmetal@techmetal.com.br
55 (11) 2911-1212

ECONOMIZE ENERGIA E CONSERVE O MEIO AMBIENTE

A Esferas Douglas se preocupa em promover a redução de consumo de energia na **SUA EMPRESA** e conservar o **NOSSO MEIO AMBIENTE**.

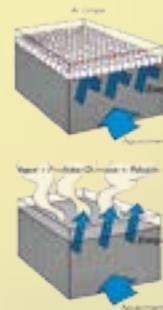
As esferas contribuem com a **REDUÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA** para aquecimento dos seus processos com banhos abertos.

Como:

- as esferas formam um isolamento térmico conservando a energia em até 70% e reduzindo a evaporação em até 80%.
- é possível introduzir e retirar o material a ser tratado sem retirar as esferas.

Assim:

- a sua empresa mantém a operação, reduz os custos e ajuda na conservação do meio ambiente.



Douglas Indústria e Comércio de Plástico Ltda.
11 4996.3559 | 11 4997.6157
esferasdouglas@esferasdouglas.com.br
www.esferasdouglas.com.br

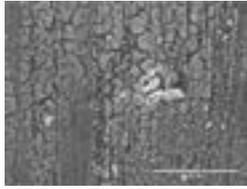


Figura 4 - Superfície da liga AA 2024T3 tratada em solução com cério e peróxido de hidrogênio.

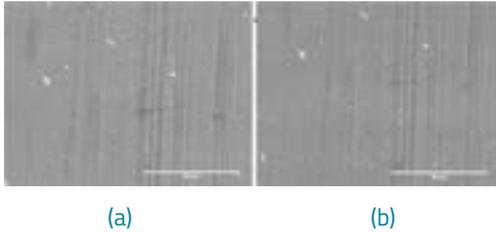


Figura 5 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da AA2024 T3. (a) antes e (b) depois do tratamento em solução de cério sem peróxido de hidrogênio.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Modificações na superfície da amostra foram observadas por AFM. A amostra tratada com cério, Figura 6b, apresentou craqueamentos característicos de revestimentos de conversão a base de cromo e cério. Esta característica também pode ser observada nas Figuras 3 e 4. No entanto, amostras tratadas em solução com peróxido de hidrogênio apresentam pequenos pontos espalhados por toda a superfície, Figura 6c, diferentemente do observado em amostras sem tratamento, Figura 6a. Assim, de acordo com os resultados obtidos pode-se sugerir que uma modificação superficial seria a responsável pela alteração do comportamento corrosivo da amostra.

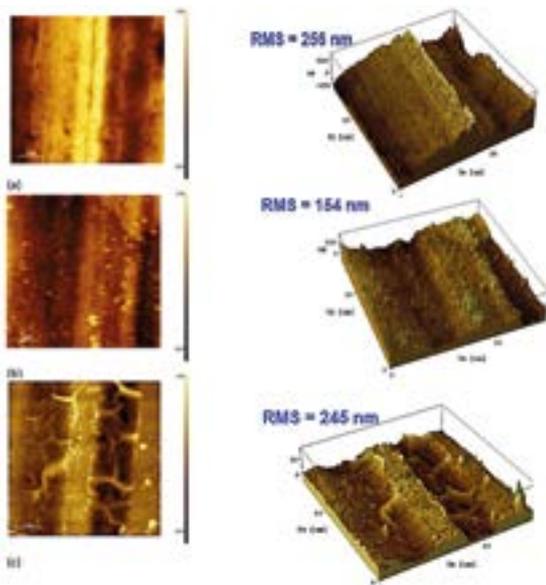


Figura 6 - AFM da AA2024 T3 (a) sem tratamento, (b) tratada em solução com cério sem peróxido de hidrogênio e (c) tratada em solução com cério e peróxido de hidrogênio.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 7 mostra os resultados obtidos por EIE após 24 horas de imersão em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl para amostra da liga de AA 2024 T3 após o tratamento em solução CeHP e CE. Os diagramas de EIE indicam a presença de duas constantes de tempo. A primeira, a médias frequências, refere-se aos processos de carregamento da dupla camada elétrica e transferência de carga. Já a segunda, relaciona-se aos processos de corrosão na superfície exposta sob os defeitos da camada porosa.

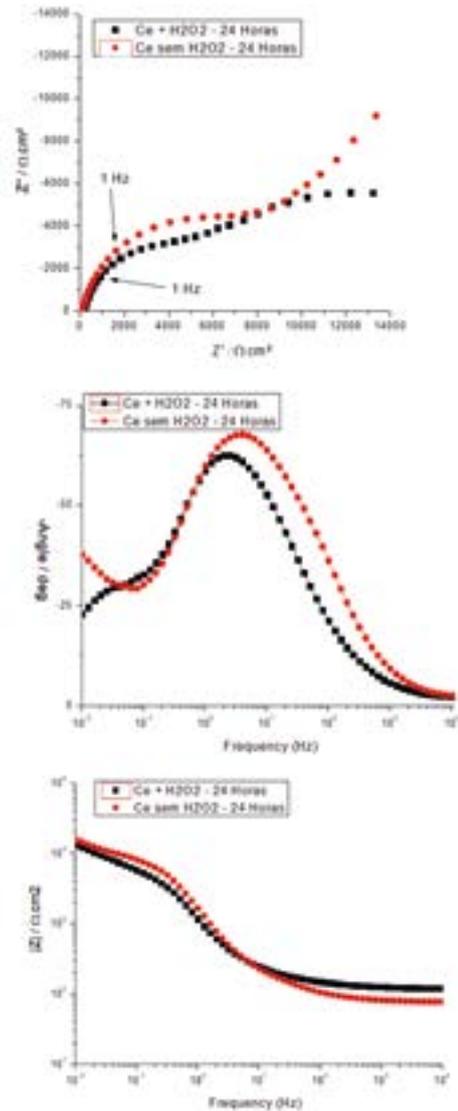


Figura 7- Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para AA2024 T3 tratada com e sem peróxido de hidrogênio exposta a solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl por 24 h.

A existência de uma camada superficial defeituosa como demonstrado na avaliação por microscopia eletrônica de varredura, Figura 4, evidencia a ausência de uma constante de tempo na alta frequência. Além

MATÉRIA TÉCNICA

disso, o ângulo de fase próximo a 25° , refere-se aos inúmeros craqueamentos e defeitos no filme da amostra tratada na presença de peróxido. Por outro lado, os resultados de EIE para a amostra tratada sem a presença de peróxido, solução Ce, mostraram a inexistência de uma camada, corroborando com as observações da superfície mostradas na Figura 3.

Um alargamento do ângulo de fase para as regiões de média para alta-frequências é observado para as amostras tratadas em solução de Ce, quando comparada à amostra tratada com presença de peróxido. Este resultado apoia os resultados anteriormente apresentados que mostram a corrosão distribuída sobre a superfície exposta da amostra após os ensaios de imersão.

Na Figura 8 são mostrados os diagramas de EIE obtidos após imersão em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 24 e 168 horas para as amostras tratadas com solução de Ce e CeHP. Novamente, duas constantes de tempo são observadas. A primeira, a médias frequências, refere-se a processos de carregamento da dupla camada elétrica e transferência de carga. Já a segunda, relaciona-se aos processos de corrosão na superfície exposta sob os defeitos da camada. O deslocamento da constante de tempo, quando comparamos com a EIE de exposição por 24 horas mostra o agravamento da corrosão. As evidentes ausências de uma constante de tempo em alta frequência, além do ângulo de fase próximo a 25° , indicam a deterioração da superfície.

A comparação entre os dois meios testados mostrou maior estabilidade da superfície tratada em meio sem adição de peróxido de hidrogênio, Figura 8.

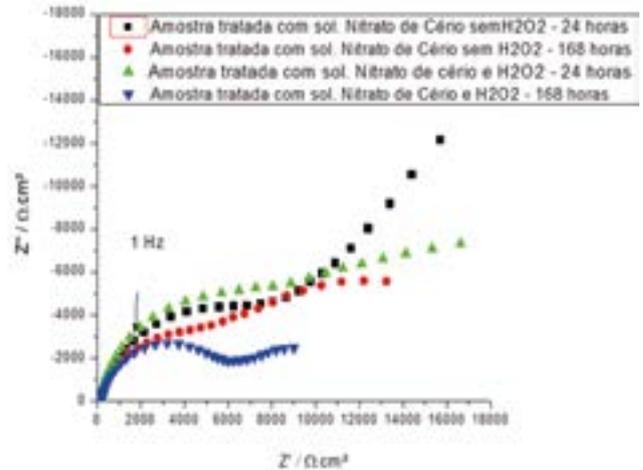


Figura 8 - Diagramas de Nyquist para AA2024 T3 tratada em solução com Ce com e sem peróxido de hidrogênio exposta a solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 24h e 168h.

Assim, um mecanismo de formação de camada diferenciado foi observado na ausência do Peróxido de Hidrogênio. O modelo aceito para a formação de camada de cério em presença de peróxido, proposto por Hinton [8], é indicado pelas reações de 1-4. Este mecanismo tem sido aceito e citado por outros autores [4, 9–13]. De acordo com Hinton et al. [14], a utilização do peróxido de hidrogênio acelera a deposição de produtos de cério pela oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} . A utilização do peróxido como agente oxidante propicia a coloração amarela da camada de conversão, o que indica a presença dos íons Ce^{4+} precipitado na forma de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (reação 5). Entre-

TRANSFORMANDO O FUTURO

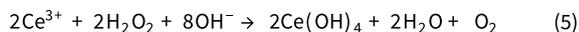
Trabalhamos com metais não ferrosos e produtos químicos para galvanoplastia.



www.niquelfer.com.br

São Paulo (11) 2066-1277 | Caxias do Sul (54) 3228-0747

tanto, o $\text{Ce}(\text{OH})_3$ permanece incorporado ao filme. Este modelo está de acordo com as avaliações de EIE, AFM.



No entanto os resultados de EIE e imersão, demonstram que a alteração superficial observada nas avaliações de AFM é responsável por melhorar as propriedades anticorrosivas da amostra Ce tratada sem a presença de peróxido de hidrogênio.

O processo apresentado na solução Ce, na ausência de peróxido de hidrogênio se assemelha a um processo hidrotérmico dopado com íons Ce. Neste processo são formados filmes de óxidos/hidróxidos (pseudo-boemita e/ou boemita) juntamente com a camada de óxido (Al_2O_3) sobre a superfície da liga, quando esta é imersa em solução contendo Ce a temperaturas elevadas. No caso da formação da pseudo-boemita, a estrutura é composta de $\text{AlO}(\text{OH})$ e $(\text{HO}-\text{Al}(-\text{O}-)_2\text{Al}-\text{OH})$, onde a pseudo-boemita se liga por pontes de hidrogênio com os íons OH^- . A camada formada não é visível, no entanto, altera a resistência à corrosão, o que fica evidenciado nos ensaios de imersão e EIE.

CONCLUSÕES

A adição de peróxido de hidrogênio à solução de tratamento para proteção à corrosão da liga AA2024-T3 altera a morfologia da camada e a resistência à corrosão, resultando em propriedades de proteção inferiores às da camada formada em ausência de peróxido de hidrogênio. Por fim, os resultados dos ensaios eletroquímicos apoiaram os dos ensaios de imersão mostrando o efeito deletério da adição do peróxido de hidrogênio nas propriedades de proteção da camada formada.

REFERÊNCIAS

- [1] F.M. Queiroz, estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga aa2024-t3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas., Universidade de São Paulo, 2008.
- [2] R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity, *Corrosion*. 46 (1990) 610–617. doi:10.5006/1.3585156.
- [3] J.H.. Campestrini, P. Terryn, H Hovestad, A. de Wit, Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, *Surf. Coatings Technol.* 176 (2004) 365–381. doi:10.1016/S0257-8972.

- [4] T.G. Harvey, *Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys : a process review*, 48 (2013) 248–269. doi :10.1179/1743278213Y.0000000089.
- [5] N.E. HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, *The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations*, *Met. Forum.* 7 (1984) 212.
- [6] L.M. Palomino, P.H. Suegama, I. V. Aoki, M. Fatima Montemor, H.G. De Melo, *Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3*, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1258–1266. doi:10.1016/j.corsci.2008.01.018.
- [7] L.E.M. Palomino, *Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de AL2024-T3 - [Tese]*, (2007) 265.
- [8] B.R.W. Hinton, *Corrosion inhibition with rare earth metal salts*, *J. Alloys Compd.* 180 (1992) 15–25.
- [9] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, *Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys*, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 278–281. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.268.
- [10] M. Dabalà, E. Ramous, M. Magrini, *Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy*, *Mater. Corros.* 55 (2004) 381–386. doi:10.1002/maco.200303744.
- [11] D.K. Heller, W.G. Fahrenholtz, M.J. O’Keefe, *The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3*, *Corros. Sci.* 52 (2010) 360–368. doi:10.1016/j.corsci.2009.09.023.
- [12] B. Davó, A. Conde, J.J. De Damborenea, *Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts*, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1227–1237. doi:10.1016/j.corsci.2004.07.028.
- [13] L.E.M. Palomino, J.F.W. De Castro, I. V. Aoki, H.G. De Melo, *Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys*, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 651–659. doi:10.1590/S0103-50532003000400024.
- [14] N.E. Hinton, B. R. W. Arnot, D. R. Ryan, *The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride*, *Corros. Sci.* 29 (1989). doi:10.1016/0010-938X(89)90087-5.

Rafael Emil Klumpp (autor)
Rejane Maria Pereira da Silva
Uyime Donatus
Caruline de Souza Carvalho Machado
Victor Hugo Ayusso
Mariana Xavier Milagre
João Victor de Sousa Araujo
Isolda Costa

IPEN/CNEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, BR 📍