

---

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).

## **Proteção de ligas de alumínio por anodização sulfúrica e selagem com revestimento de conversão de Zr**

Jéssica Salles Pinheiro<sup>a</sup>, Henrique R. Piaggio Cardoso<sup>b</sup>, Jane Zoppas Ferreira<sup>c</sup>

### **Abstract**

---

The 7XXX series aluminum alloys contain alloying elements such as Zn and Fe, which impair its corrosion resistance and favors the localized attack. Chromate conversion coatings have been widely used as a protection for this material, however, it is necessary to seek Cr+6 free superficial treatments due to the toxicity of these ions. This study proposes an alternative protection for the AA7075-T6 alloy, through anodizing and sealing with a conversion coating based on hexafluorozirconic acid. For this purpose, anodic aluminum layers were produced in sulfuric acid and tartaric-sulfuric acid and then covered by nanometric Zr oxide layer, using dip-coating technique. X-ray fluorescence (XRF) analyzes were performed to verify the presence of Zr on the obtained coatings and the corrosion resistance evaluation was carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. It was observed that the samples covered by the Zr oxide coating showed an increase in corrosion resistance in comparison to unsealed samples. In spite of the observed increase in protection for the ZrO sealed samples, the thermally sealed ones showed a higher corrosion resistance.

**Keywords:** corrosion, anodizing, coatings, aluminum alloys.

### **Resumo**

---

As ligas de alumínio da série 7XXX contêm elementos de liga como Zn e Fe, que prejudicam sua resistência à corrosão, favorecendo o ataque localizado. Revestimentos de conversão com íons cromato já foram muito utilizados como proteção para esse material, porém, é necessário que se busquem tratamentos superficiais livres desses íons, principalmente o Cr<sup>+6</sup>, tóxico à

---

<sup>a</sup> Engenheira de Materiais – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>b</sup> Engenheiro Metalúrgico e Mestre em Ciência dos Materiais – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>c</sup> Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> do Departamento de Engenharia de Materiais – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

saúde e ao meio ambiente. Este estudo propõe uma proteção alternativa para a liga AA7075-T6, através de anodização e selagem com um revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônico. Para isso, camadas anódicas de alumínio foram produzidas em ácido sulfúrico e ácido tartárico-sulfúrico e cobertas por uma camada de óxido de Zr nanométrico, pela técnica de *dip-coating*. Análises de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas para verificar a presença de Zr nos revestimentos obtidos e a avaliação da resistência à corrosão foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Foi observado que as amostras cobertas pelo revestimento de óxido de Zr apresentaram um aumento de resistência à corrosão em relação a amostras não seladas. Apesar do aumento de resistência à corrosão observado nas amostras seladas com o revestimento de ZrO, as amostras que passaram por selagem térmica ainda apresentaram maior proteção.

**Palavras-chave:** corrosão, anodização, revestimentos, ligas de alumínio.

## **Introdução**

---

Ligas de alumínio da série 7XXX são extensivamente utilizadas pela indústria aeronáutica por apresentarem um bom desempenho estrutural aliado a uma baixa massa específica (1). Porém, graças ao endurecimento por precipitação a que são submetidas para melhorar sua resistência mecânica, tais ligas se tornam suscetíveis à corrosão localizada e, por isso, requerem métodos de proteção muito eficientes (2). Revestimentos de conversão baseados em íons cromato foram muito utilizados pela indústria por proporcionarem excelente resistência à corrosão a um baixo custo (3). No entanto, devido à toxicidade desses íons, a tendência é a proibição total de tratamentos superficiais que o utilizam como base (4).

Outro método de proteção para o alumínio e suas ligas consiste em anodização, pelo qual, em meio ácido e com aplicação de corrente ou potencial, se obtém uma camada porosa de alumina. Essa camada é capaz de aumentar a resistência à corrosão, principalmente quando selada (5), além de viabilizar a ancoragem de outros revestimentos (6). Diferentes técnicas de selagem são utilizadas pela indústria, sendo a mais comum delas a selagem térmica, cujo mecanismo envolve a hidratação da alumina. Entretanto, a alta temperatura necessária e a cinética lenta da reação implicam um elevado consumo de energia, fazendo com que tal método venha sendo substituído por mecanismos de selagem a frio (7,8). Um estudo recente

propôs a selagem dos poros da camada anódica da liga AA2524-T3 por um revestimento sol-gel híbrido orgânico-inorgânico, que promoveu o bloqueio dos poros (9). Todavia, trata-se de um processo que envolve um considerável gasto de tempo e energia em reações de hidrólise e condensação. Revestimentos nanocerâmicos à base de ácido hexafluorzircônico são aplicados rapidamente por *spray-coating* ou *dip-coating* diretamente sobre metais – entre eles o alumínio – e têm se mostrado métodos protetivos promissores (10).

Este estudo tem como objetivo propor um sistema de proteção alternativo para a liga AA7075-T6, através de anodização e posterior deposição de um revestimento nanocerâmico de Zr. Análises de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas para verificar a presença de Zr nos revestimentos obtidos e a avaliação da resistência à corrosão foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O comportamento de amostras cobertas pelo revestimento nanocerâmico foi comparado ao de amostras seladas termicamente e ao de peças sem selagem, a fim de avaliar se o revestimento auxilia na proteção da liga de alumínio quando utilizado sobre a camada anódica.

## Metodologia

Os materiais utilizados neste estudo foram chapas da liga de alumínio AA7075-T6, de dimensões 80 mm x 40 mm x 2.8 mm, adquiridas da empresa Alrase Metais LTDA. A Tabela 1 apresenta a composição das chapas, medida por fluorescência de raios X.

**Tabela 1 – Composição percentual em massa da liga de alumínio utilizada.**

Al	Zn	Mg	Fe	Si
92,096 ± 0,229	5,712 ± 0,062	1,222 ± 0,278	0,291 ± 0,016	0,116 ± 0,023
Cu	Zr	Ti	Mn	Cr
0,154 ± 0,007	0,088 ± 0,002	0,052 ± 0,005	0,046 ± 0,012	0,206 ± 0,007

A preparação superficial se deu primeiramente com uma lixa de SiC de granulometria #320, utilizada para remover alguns riscos presentes nas chapas recebidas e, assim, homogeneizá-las. Em seguida as chapas foram desengraxadas com o produto comercial Saloclean 667N (Klintex) a 70 °C por 10 min e, então, lavadas com água deionizada e secadas com jato de ar quente. Após a preparação, cada peça foi submetida ao teste de quebra d'água, para garantir que estivessem totalmente desengraxadas.

No processo de anodização foram utilizados dois eletrólitos diferentes, ambos preparados com reagentes de grau analítico e água deionizada.

1. Ácido sulfúrico: 40 g.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + tensoativo Arkopal 1 g.L<sup>-1</sup>;
2. Ácido tartárico-sulfúrico: 40 g.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 80 g.L<sup>-1</sup> C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + tensoativo Arkopal 1 g.L<sup>-1</sup>.

Foi utilizada uma fonte de corrente modelo iCEL PS-5000, aplicando uma densidade de corrente de 1 A.dm<sup>-2</sup>, durante 20 min, sob agitação constante, a 20 °C. No processo de selagem térmica as amostras foram imersas em água em ebulição por 30 min.

Para o revestimento nanocerâmico foi preparada uma solução de ácido hexafluorzircônico (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) de 7,65 g.L<sup>-1</sup>, cujo pH foi ajustado a 3,5 com NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. Foram realizadas imersões pelo método *dip-coating*, utilizando-se o elevador de discos MA765 da marca Marconi, pelo tempo de imersão de 2 min, a uma taxa de imersão e de remoção de 420 mm.min<sup>-1</sup> e à temperatura ambiente. Em seguida as chapas foram lavadas com água deionizada e secadas com jato de ar quente. A Tabela 2 apresenta as diferentes amostras produzidas para o trabalho.

**Tabela 2 – Nomenclatura das amostras da liga AA7075-T6 analisadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Tratamento Superficial</b>
Base	Sem tratamento superficial
Nano	Imersão em H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>
SA	Anodização sulfúrica sem selagem
SA-ST	Anodização sulfúrica + selagem térmica
SA-nano	Anodização sulfúrica + imersão em H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>
TSA	Anodização tartárica-sulfúrica sem selagem
TSA-ST	Anodização tartárica-sulfúrica + selagem térmica
TSA-nano	Anodização tartárica-sulfúrica + imersão em H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>

As medidas de Fluorescência de Raios X (FRX) foram realizadas com o equipamento Nilton XL3T GOLDD+ da marca Thermo Scientific. Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada uma solução de NaCl naturalmente aerada de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente. Em cada célula eletroquímica a área exposta da amostra foi

---

de 7,07 cm<sup>2</sup> e foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl saturado KCl (+0,207 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) como eletrodo de referência e uma folha de platina como contra-eletrodo. As curvas de EIE foram adquiridas numa faixa de frequências de 10<sup>5</sup> Hz a 10<sup>-1</sup> Hz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) sobre o potencial em circuito aberto, utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302 e o programa Nova na versão 1.11.2.

## Resultados e discussão

---

O comportamento do revestimento nanocerâmico sobre a camada porosa de óxido formada durante o processo de anodização da liga AA7075-T6 ainda não foi relatado na literatura. Visando avaliar a viabilidade dessa deposição, foram realizadas medidas de FRX em amostras anodizadas em ácido sulfúrico, antes e após imersão em H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>. As amostras sem deposição da camada de conversão nanométrica de Zr apresentaram 0,207% ± 0,012% em massa de Zr, enquanto as amostras que passaram pelo processo de deposição apresentaram 0,559% ± 0,032% em massa de Zr. Este aumento da massa de Zr nas amostras foi considerado um indício de que o processo de deposição por *dip-coating* foi eficiente, ou seja, que a superfície da liga AA7075-T6 anodizada foi coberta pelo nanocerâmico de zircônio.

Foi observado nos diagramas de impedância que, para as amostras que receberam apenas a deposição de nanocerâmico de Zr, o comportamento não teve mudança significativa em relação às amostras base para nenhum dos tempos, diferente do que já se observou para esse tipo de revestimento sobre a liga AA1050 (10). Para ambas as condições se observou um aumento no módulo de impedância em menores frequências com o passar do tempo, sugerindo a provável formação de um produto de corrosão que se tornou protetivo durante o período em que as amostras estiveram imersas no eletrólito. Por outro lado, as amostras anodizadas – tanto em ácido sulfúrico quanto em tartárico-sulfúrico – apresentaram um leve aumento no módulo de impedância para frequências mais altas (10<sup>2</sup>-10<sup>4</sup> Hz) com o passar do tempo. Tal comportamento pode indicar que os poros da camada anódica foram levemente selados durante as horas em que as amostras ficaram imersas (7).

Conforme era esperado, as amostras termicamente seladas apresentaram valores maiores de impedância em frequências medianas e altas em relação às amostras não seladas, sendo que a

---

anodizada em ácido tartárico-sulfúrico mostrou maior queda nos valores de impedância com o tempo se comparada à anodizada em ácido sulfúrico, que não sofreu alteração significativa com o tempo. Quanto às amostras anodizadas que receberam o revestimento nanocerâmico de Zr, o comportamento apresentado foi mais capacitivo em frequências medianas e altas se comparado às amostras sem selagem. Já para frequências mais baixas, um comportamento diferente foi observado após 240 h, o que talvez possa ser explicado pelas constantes de tempo dessas amostras não serem muito bem definidas, à semelhança do que H.Costenaro e equipe (8) observaram em suas curvas de impedância eletroquímica para amostras da liga AA2524-T3 anodizadas em ácido tartárico-sulfúrico e cobertas por um revestimento sol-gel híbrido.

Para todas as amostras anodizadas que receberam a camada nanocerâmica, os módulos de impedância variaram com o tempo para frequências abaixo de  $10^2$  de forma semelhante às amostras não seladas. Já em frequências mais altas (entre  $10^3$  Hz e  $10^5$  Hz), se mantiveram praticamente os mesmos. Comparando-se apenas as amostras anodizadas em ácido tartárico-sulfúrico, o comportamento descrito foi diferente do que apresentaram as amostras termicamente seladas, que tiveram uma queda em seus valores de impedância para frequências entre  $10^1$  Hz e  $10^4$  Hz após 240 h de imersão, como pode ser observado na Figura 4. As amostras anodizadas em ácido tartárico-sulfúrico cobertas pelo revestimento nanocerâmico apresentaram maiores valores de impedância que as anodizadas em ácido sulfúrico que também receberam o revestimento (Figura 4).

Pode-se concluir que a proteção oferecida pelo revestimento nanocerâmico utilizado neste estudo sobre as camadas anódicas da liga de alumínio ainda foi inferior à observada para as amostras seladas termicamente por 30 min. Isto é, o sistema proposto promove uma melhora em resistência à corrosão sobre a liga AA7075-T6 anodizada, porém essa resistência ainda não se equipara àquela promovida por uma selagem tradicional. Entretanto, deve-se considerar que o processo é mais simples e a temperatura ambiente. Uma adaptação das condições experimentais está sendo realizada para aumentar a capacidade protetora de camadas nanocerâmicas sobre ligas de alumínio anodizadas.

As curvas de Bode obtidas pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostras nas 8 condições diferentes (Tabela 2) após 1 h, 240 h e 480 h de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> são apresentadas na Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

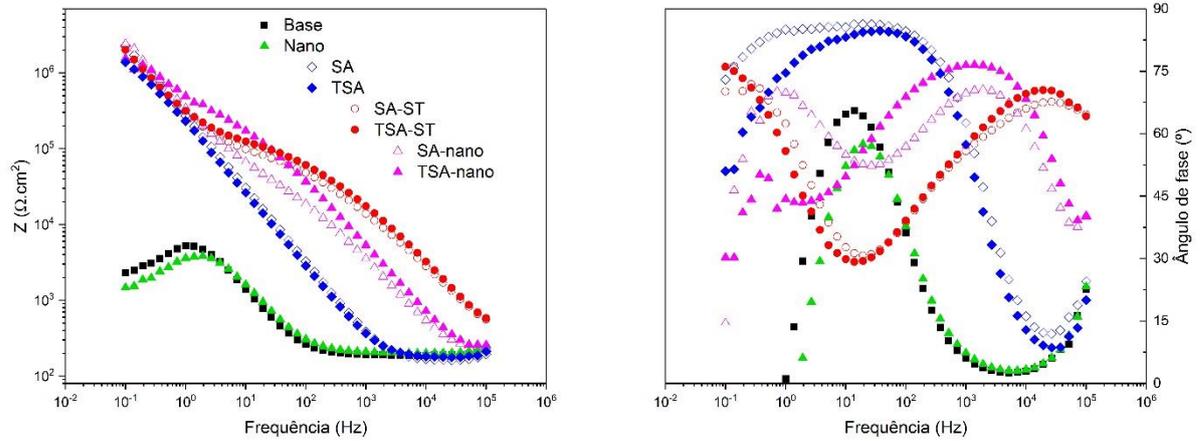


Figura 1 – Curvas de Bode para as 8 diferentes condições após imersão de 1 h em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

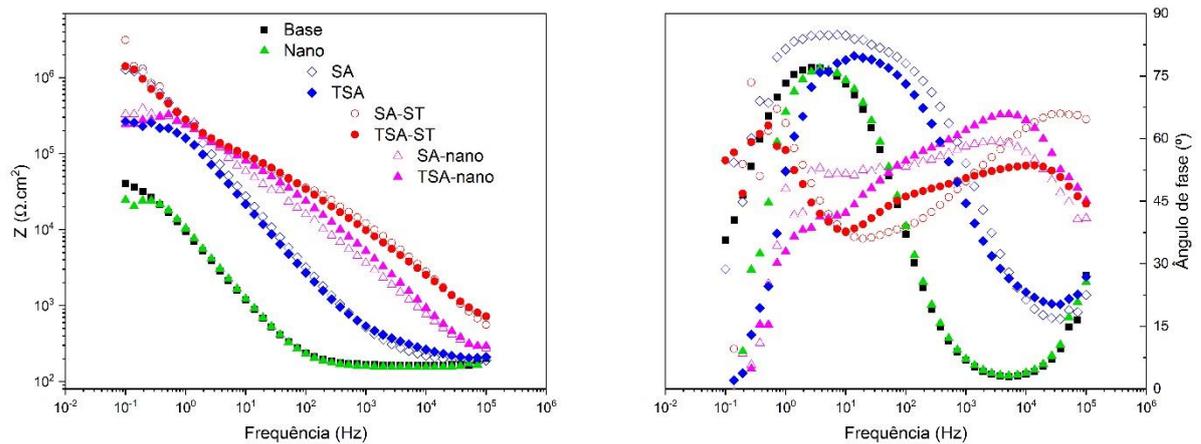


Figura 2 – Curvas de Bode para as 8 diferentes condições após imersão de 240 h em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

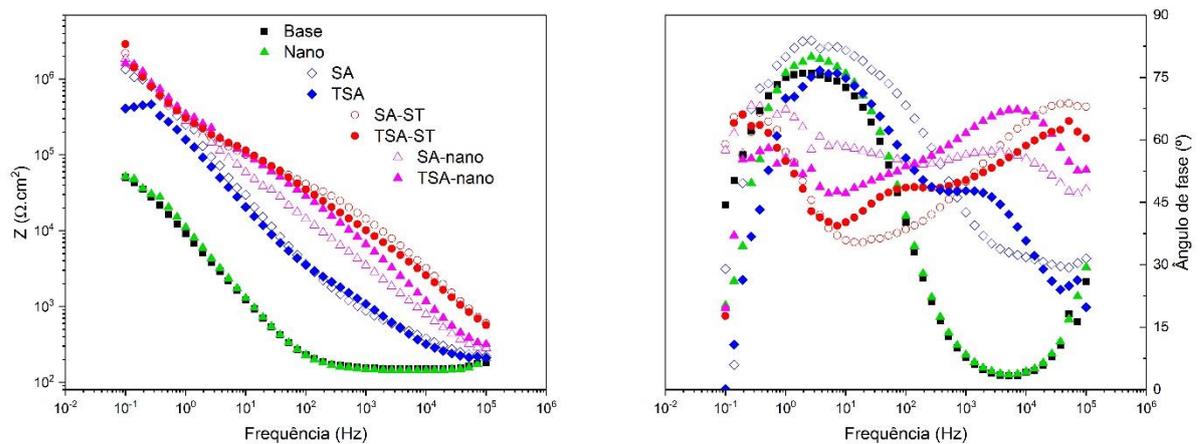
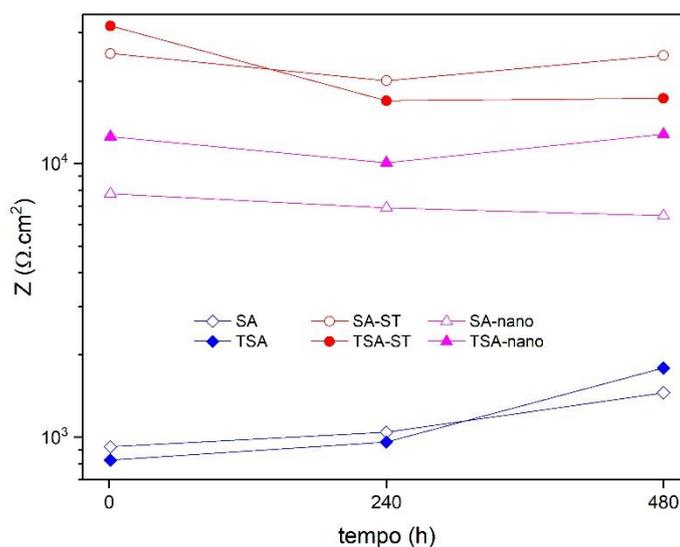


Figura 3 – Curvas de Bode para as 8 diferentes condições após imersão de 480 h em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



**Figura 4 – Evolução do módulo de impedância na frequência de 372 Hz pelo tempo de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.**

## Conclusões

O presente trabalho foi capaz de elucidar um método de proteção anticorrosiva alternativo a ligas de alumínio destinadas à indústria de aeronaves. Verificou-se por FRX que foi possível a deposição de um revestimento nanocerâmico de Zr sobre camadas anódicas porosas da liga AA7075-T6.

Através de espectroscopia de impedância eletroquímica se observou que o revestimento de Zr utilizado não demonstrou característica protetiva quando diretamente aplicado à liga AA7075-T6, pois apresentou um comportamento muito semelhante ao da liga sem qualquer tratamento superficial. No entanto, o sistema incluindo anodização seguida da camada de conversão de Zr nanométrica proporcionou um aumento na resistência à corrosão em relação à liga apenas anodizada, embora esse aumento tenha sido menor que o observado em amostras seladas termicamente, tanto para a anodização sulfúrica quanto para a tartárico-sulfúrica.

Comparando-se o revestimento nanocerâmico aplicado sobre a anodização sulfúrica e a tartárico-sulfúrica foi possível concluir que sobre a tartárico-sulfúrica ele teve um comportamento eletroquímico mais próximo ao da selagem térmica que no caso da anodização sulfúrica. A partir deste estudo foi possível sugerir que o revestimento

nanocerâmico à base de  $H_2ZrF_6$  tem potencial para atuar juntamente à camada anódica de ligas de alumínio como um sistema de proteção à corrosão livre toxicidade e economicamente vantajoso em relação ao sistema tradicional de anodização seguida de selagem térmica.

### Referências bibliográficas

---

- (1) E. A. STARKE, JR. AND J. T. STALE. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Prog. Aerospace Sci.** v.32, p. 131-172, 1996.
- (2) M. SAENZ DE MIERA, M. CURIONI, P. SKELDON AND G. E. THOMPSON. Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. **Surf. Interface Anal.**, v. 42, p. 241–246, Feb. 2010.
- (3) 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.** v. 140, p. 51-57, May 2001.
- (4) SANTA COLOMA, U. IZAGIRRE, Y. BELAUSTEGI, J.B. JORCIN, F.J. CANO, N. LAPENA. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts(Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. **Applied Surface Science.** V. 345, p. 24–35, 2015.
- (5) J.P. O’SULLIVAN, G.C. WOOD. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, **Proc. R. Soc.** V. 317, p. 511–543, 1970.
- (6) J.W. DIGGLE, T.C. DOWNIE, C.W. GOULDING. Anodic oxide films on aluminum, **Chem. Rev.** V. 69, p. 365–405, 1969.
- (7) J. A. GONZALEZ, V. LOPEZ, E. OTERO, A. BAUTISTA, R. LIZARBE, C. BARBAT, J. L. BALDONEDOT. Overaging of sealed and unsealed aluminium oxide films. **Corrosion Science**, V. 39, p. 1109-1118, 1997.
- (8) YU ZUO, PENG-HUI ZHAO, JING-MAO ZHAO. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. **Surface and Coatings Technology** . v. 166, p. 237–242, 2003.
- (9) H. COSTENARO, A.LANZUTTI, Y. PAINT, L. FEDRIZZI, M. TERADA, H.G. DE MELO, M.G. OLIVIER. Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. **Surface & Coatings Technology.** v. 324, p. 438–450, 2017.

- (10) S. SHARIFI GOLRU A, M.M. ATTAR A, B. RAMEZANZADEH. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 24, p. 233–244, 2015.