

---

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).

## **Influence of the Ce sealing bath temperature on the corrosion resistance of TSA AA2524**

Maysa Terada<sup>a</sup>, Fernanda M. Queiroz<sup>b</sup>, Victor Hugo Ayusso<sup>c</sup>, Hellen Costenaro<sup>d</sup>, Hercílio G. de Melo<sup>e</sup>, Isolda Costa<sup>f</sup>

### **Abstract**

---

Aluminum alloys are prone to localized corrosion, especially in chloride environments. Despite of this, alloys as 2024 and 2524 are widely used in the aerospace industry due to their properties as lightweight, high specific strength and durability. Trying to improve the corrosion resistance, these alloys use to be chromium anodized. This process is very efficient, but hexavalent chromium species are known to be toxic and hazardous. As alternative chromium-free anodizing bath is used tartaric-sulphuric acid (TSA), which is environmentally accepted and provides good corrosion resistance with appropriate paint adhesion. In this study, AA2524 specimens were anodized in a tartaric-sulfuric acid bath and subsequently sealed in a solution containing ions Ce at room temperature, 50 °C or boiling temperature. The corrosion behavior was evaluated in a NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> solution by EIS, up to 8 weeks. The microstructure of the AA2524 surface was analyzed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy and X-ray Energy Dispersive Analysis before and after 3 weeks of immersion time.

**Keywords:** corrosion, AA2524, TSA, Cerium.

### **Resumo**

---

Ligas de alumínio são propensas à corrosão localizada, especialmente em ambientes contendo cloreto. Apesar disso, ligas como 2024 e 2524 são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial, devido às suas propriedades como peso, resistência e durabilidade. Buscando aprimorar a resistência à corrosão, geralmente estas ligas passam por um tratamento de anodização crômica. Este processo é eficiente, mas as espécies de cromo hexavalente são conhecidas como tóxicas e perigosas. Como alternativa, uma anodização tartárico-sulfúrica (TSA) vem sendo estudada, já que é ambientalmente aceita e fornece resistência à corrosão com adesão apropriada para pintura. Neste estudo, as amostras de AA2524 foram anodizadas em banho tartárico-sulfúrico e posteriormente seladas em uma solução contendo íons Ce à temperatura ambiente, 50 °C ou em temperatura de ebulição. O comportamento de corrosão foi avaliado em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por espectroscopia de impedância eletroquímica,

---

<sup>a</sup> PhD, Engenheira de Materiais – LNNano/CNPEM

<sup>b</sup> PhD, Engenheira Química – Escola Politécnica/USP

<sup>c</sup> Mestrando, Engenheiro de Materiais – IPEN

<sup>d</sup> PhD, Engenheira Química – Escola Politécnica/USP

<sup>e</sup> PhD, Engenheiro Químico – Escola Politécnica/USP

<sup>f</sup> PhD, Engenheira Química – IPEN

por até 8 semanas. A microestrutura da superfície AA2524 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e análise de dispersão de energia de raios X, antes e após a imersão.

**Palavras-chave:** corrosão, AA2524, TSA, Cério.

## **Introdução**

---

A liga AA2524-T3 vem sendo avaliada para substituir a liga AA2024 na indústria aeroespacial (1). Ambas necessitam de um sistema de proteção eficiente para aprimorar sua resistência à corrosão. Informações obtidas junto a fabricantes indicam que, para a construção de aviões, as ligas de Al são frequentemente anodizadas.

O processo de anodização é realizado aplicando-se um potencial ou corrente anódica ao Al imerso em um eletrólito com composição adequada, provocando o espessamento da camada de óxido (2-5). A camada gerada é composta por uma região porosa mais externa e por uma fina e compacta camada barreira em contato direto com o Al (6). A camada porosa tem espessura da ordem de micrômetros (7,8), e é constituída por uma estrutura ordenada de poros colunares hexagonais, perpendiculares ao substrato e separados entre si pelo óxido formado. A camada barreira é compacta e tem espessura da ordem de dezenas de nanômetros (8,9). A rugosidade gerada pelos poros oferece uma excelente base para a adesão mecânica de pinturas (10), enquanto a camada barreira aumenta consideravelmente a resistência à corrosão (11).

Na indústria aeronáutica a anodização das ligas de Al ainda é realizada em solução de ácido crômico (CAA) (11,12). As camadas produzidas possuem excelente resistência à corrosão, devido às características inibidoras dos cromatos e à sua capacidade de regenerar a camada de óxido em regiões defeituosas (13,14). Entretanto, problemas toxicológicos e ambientais associados ao uso do Cr(VI) torna necessário desenvolver procedimentos mais compatíveis com o meio ambiente (15,16). A anodização ácida sulfúrico-tartárico (*tartaric-sulfuric anodizing* - TSA) vem sendo estudada para substituir a CAA, seguida por um processo de selagem, visando aumentar a resistência à corrosão.

Geralmente a selagem dos poros é realizada com um tratamento hidrotérmico, mas existem alguns estudos que sugerem que a utilização de aditivos durante a anodização e/ou selagem aumentam a resistência à corrosão. Curioni e *et al.*(17) verificaram que a adição de nitrato de cério ( $CeNO_3$ ) ao banho TSA aumenta a resistência à corrosão das ligas 2024-T3, o mesmo não se verificando quando este composto é adicionado ao banho de SAA. Os autores sugerem que a melhora do desempenho destes revestimentos pode ser consequência do efeito sinérgico entre o Ce, agindo como inibidor catódico, e o ácido tartárico, agindo como inibidor anódico.

## **Metodologia**

---

Chapas de AA2524, cedidas pela Embraer, foram cortadas em amostras de 4 cm x 5 cm e desengraxadas em acetona, em banho ultrassônico, por 10 min. Em seguida passaram por uma limpeza e decapagem alcalina, por 10 s, em solução de NaOH, 10% em peso a 50° C, e, posteriormente, pelo ataque ácido em produto comercial (Turco® Smuttgo-Henkel), na temperatura ambiente, por 15 s, para remoção das sujidades e óxidos depositados na superfície. Entre cada etapa, as amostras foram vigorosamente enxaguadas em água destilada.

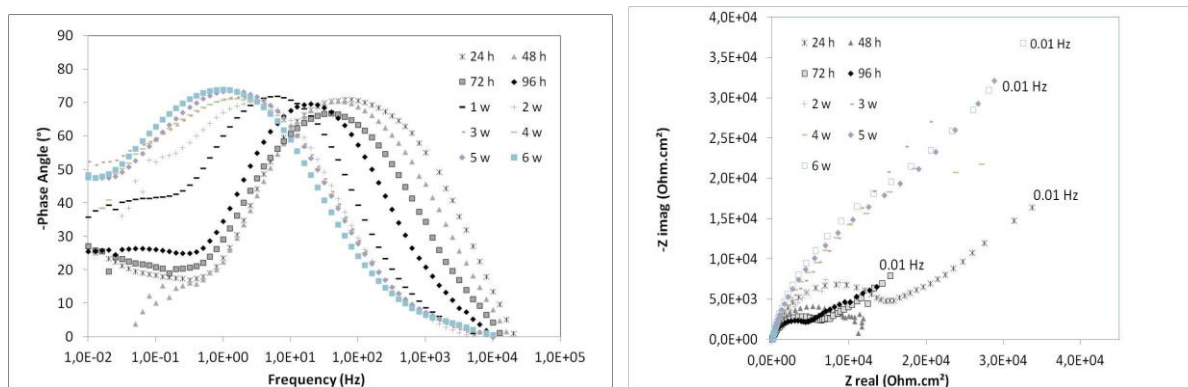
Em seguida, foram anodizadas em solução tartárico-sulfúrica (TSA), cuja composição é:  $40 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 80 \text{ g L}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , a  $37^\circ \text{ C}$  a uma voltagem constante de  $10 \text{ V}$  por  $20 \text{ min}$ , utilizando a fonte Instrutherm DC Power Supply FA-2030 (18-20).

Após a anodização, as amostras foram enxaguadas e seladas em solução de  $\text{CeNO}_3$  ( $50 \text{ mM}$ ) por  $10 \text{ min}$ , em três temperaturas: ambiente ( $25^\circ \text{ C}$ ),  $50^\circ \text{ C}$  e temperatura de ebulição ( $96^\circ \text{ C}$ ). Em seguida, sua resistência a corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica por até 8 semanas. As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura antes e após a realização dos ensaios.

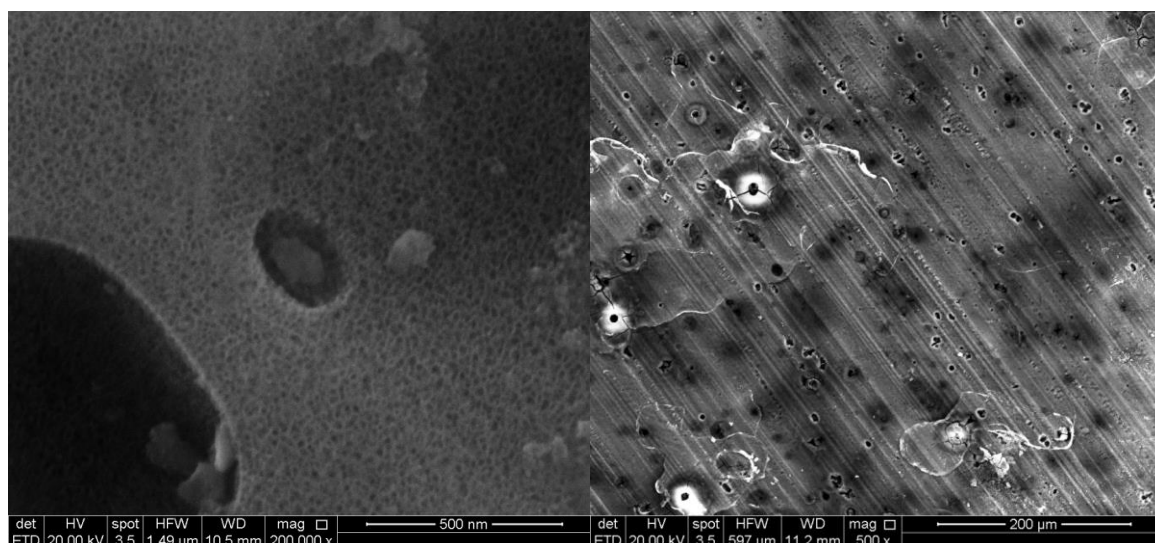
## Resultados e discussão

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras seladas a temperatura ambiente são apresentados na Figura 1. Após duas semanas de imersão, os valores de impedância aumentam e os picos de ângulo de fase são deslocados para frequências mais altas. A combinação dos dois eventos sugere o crescimento de uma camada superficial, que poderia ser atribuída tanto ao acúmulo de produtos de corrosão quanto ao crescimento da camada de óxido. O comportamento se manteve similar até 6 semanas de imersão, sugerindo que ele está relacionado à presença do Ce durante a selagem.

Observando as amostras seladas a  $25^\circ \text{ C}$  antes e após 3 semanas de imersão - Figura 2 – nota-se que a estrutura de pétalas, típica de boemita, não é formada, o que já era esperado devido à baixa temperatura utilizada no tratamento. Além disso, não foram encontrados indícios de Ce na superfície da amostra recém preparada. Após 3 semanas de imersão, alguns pontos de corrosão podem ser notados na superfície.

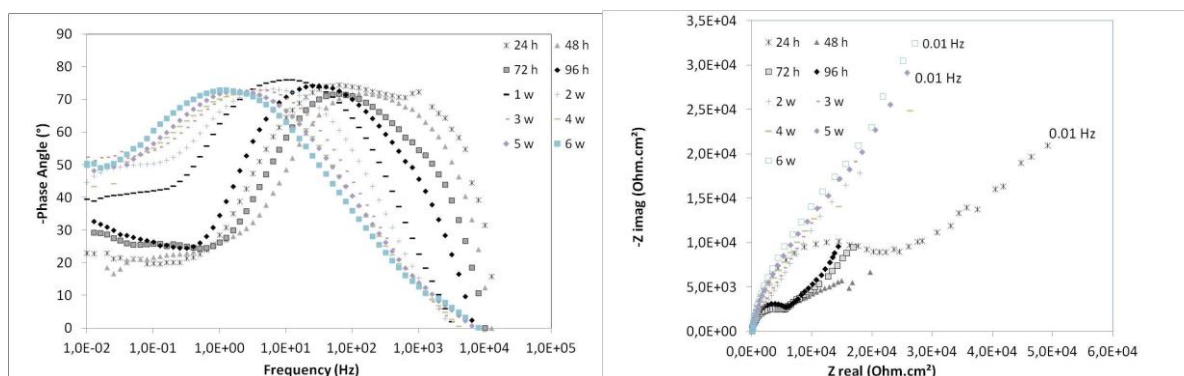


**Figura 1 - Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica a) Bode ângulo de fase e b) Nyquist. AA2524 anodizada  $10 \text{ V} + 10 \text{ min}$  Ce a T ambiente. Imersão de 1 h a 1008 h (6 semanas) em solução de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ .**

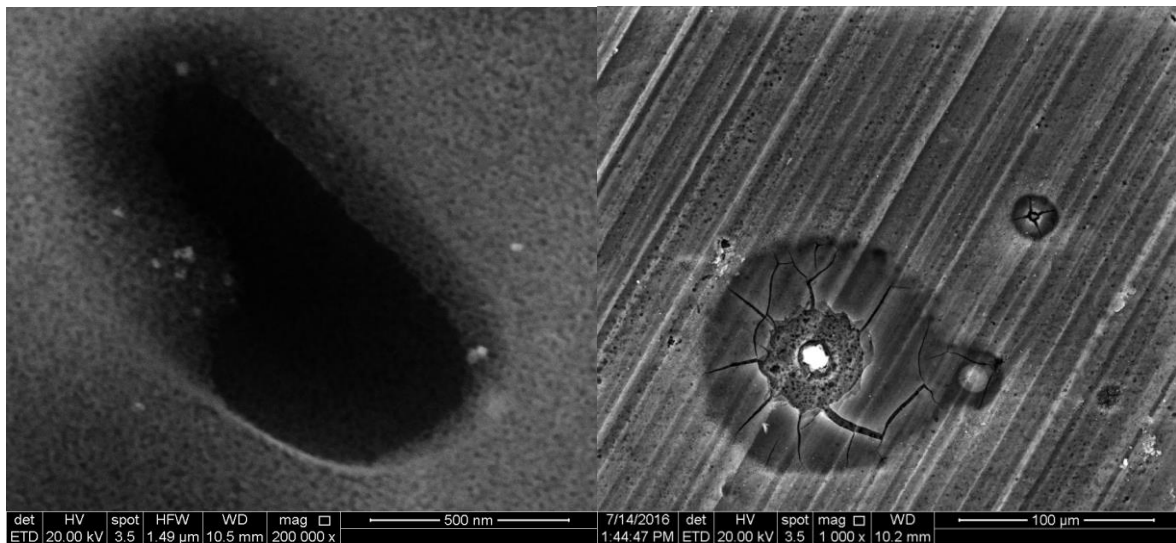


**Figura 2 -** Micrografia de topo da AA2524 anodizada 10 V + 10 min Ce a T ambiente. a) antes da imersão e b) após 6 semanas (1008 h) de imersão em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras seladas a 50 °C são apresentados na Figura 3. Os valores são da mesma ordem de grandeza das amostras seladas a 25 °C e, assim como para àquelas amostras, aumentam após 2 semanas de imersão, se mantendo estáveis até 6 semanas. Observando as amostras seladas a 50 °C antes e após 3 semanas de imersão - Figura 4 – nota-se que, assim como na amostra selada a 25 °C, a estrutura de pétalas típica de boemita também não é formada, o que já era esperado devido à baixa temperatura. Além disso, também não foram encontrados indícios de Ce na superfície da amostra recém preparada. Após 3 semanas de imersão, alguns pontos de corrosão podem ser notados nas áreas próximas aos precipitados.

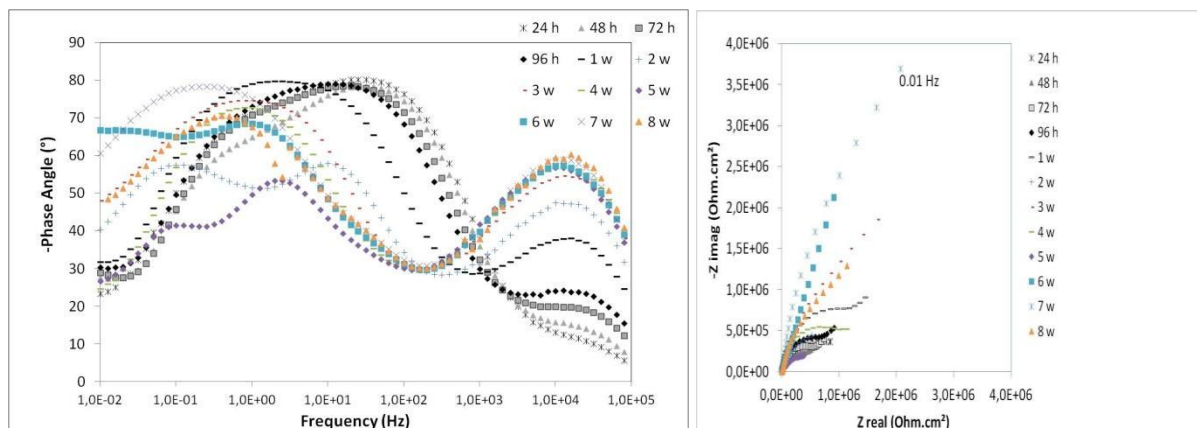


**Figura 3 -** Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica a) Bode ângulo de fase e b) Nyquist. AA2524 anodizada 10 V + 10 min Ce a 50 °C. Imersão de 1 h a 1008 h (6 semanas) em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.



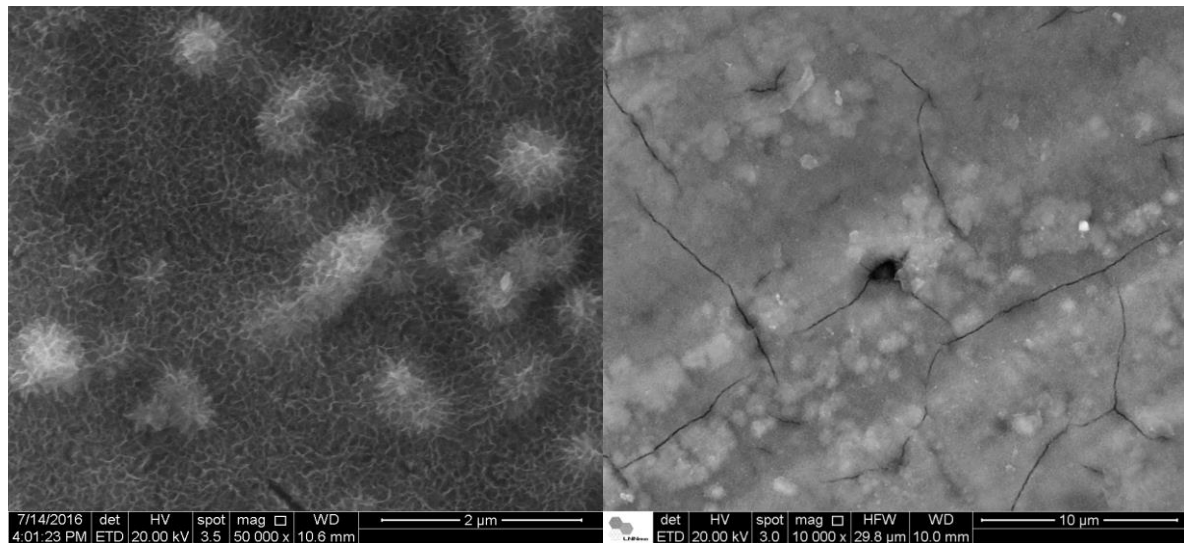
**Figura 4 – Micrografia de topo da AA2524 anodizada 10 V + 10 min Ce a 50 °C. a) antes da imersão e b) após 6 semanas (1008 h) de imersão em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.**

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras seladas em temperatura de ebulição mostram valores de impedância duas ordens de grandeza maiores que das amostras seladas a temperatura ambiente.



**Figura 5 - Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica a) Bode ângulo de fase e b) Nyquist. AA2524 anodizada 10 V + 10 min Ce em ebulição. Imersão de 1 h a 1344 h (8 semanas) em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.**

Observando as amostras antes e após 3 semanas de imersão, nota-se que as pétalas relacionadas à camada formada durante a selagem estão mais organizadas e homogêneas e uma grande quantidade de “flores” pode ser notada, principalmente englobando os precipitados e próximos às regiões com defeitos. Foi detectada aproximadamente 0,5% de Ce em alguns locais próximos às “flores” antes dos ensaios eletroquímicos. Após 3 semanas de imersão, cerca de 5% de Ce foi detectado nas regiões próximas às áreas corroídas.



**Figura 6 - Micrografia de topo da AA2524 anodizada 10 V + 10 min Ce em ebulição. a) antes da imersão, b) após 3 semanas (504 h) de imersão em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.**

Apesar dos bons resultados obtidos em relação à resistência à corrosão das amostras seladas por 10 minutos, o tratamento mais eficaz do ponto de vista eletroquímico foi a selagem em solução em ebulição contendo Ce. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a adição de Ce na solução de selagem atua como um catalisador para o processo de *self-healing* da camada protetora conferindo resistência à corrosão. As amostras começam a apresentar sinais críticos de corrosão após 2 semanas de imersão, período exato onde as amostras seladas com Ce têm seus valores de impedância elevados, provavelmente pelo início da ação do Ce na proteção da camada que inicia uma corrosão mais intensa.

## Conclusões

As amostras submetidas a selagem hidrotérmica em solução contendo íons Ce tiveram um aumento de ângulo de fase nas baixas frequências após 2 semanas (336 h) de imersão em solução de NaCl. Isto sugere que o Ce está atuando efetivamente no aumento da resistência à corrosão do material. Uma hipótese seria de que a liberação do Ce seria ativada pelo processo de corrosão, já que seu maior efeito nos ensaios eletroquímicos pode ser notado após o início da corrosão mais acentuada.

O estudo do efeito da temperatura na selagem em solução de Ce mostrou que, dentre as testadas, a que proporcionou maior resistência a corrosão foi a de 96 °C. Ainda assim, estudos mais aprofundados precisam ser realizados para verificar o mecanismo de atuação do Ce no processo de *self-healing*. Acredita-se que o Ce esteja presente dentro dos poros da camada anodizada. Esta teoria poderia ser confirmada através da caracterização por FIB ou TEM.

## Referências bibliográficas

- (1) SMITH, B. L., FLORES, T. L. Z., HIJAZI, A. L. Link-Up Strength of 2524-T3 and 2024-T3 Aluminum Panels with Multiple Site Damage. **Journal of Aircraft**, v. 42, n. 2, p. 535-541. Mar-Abril. 2005.

- (2) ZHELUDKEVICH, M.L., SERRA, R., MONTEMOR, M.F., SALVADO, I.M.M., FERREIRA, M.G.S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surf. Coat. Technol.**, v. 200, n. 9, p. 3084-3094. Fev. 2006.
- (3) ROSERO-NAVARRO, N.C., PELLICE, S.A., DURÁN, A., APARICIO, M. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024. **Corros. Sci.** v. 50, n. 5, p. 1283-1291. Maio. 2008.
- (4) PEPE, A., APARICIO, M., CERÉ, S., DURÁN, A. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. **J Non-Cryst Solids**, v. 348, p. 162-171. Nov. 2004.
- (5) PEPE, A., APARICIO, M., DURÁN, A., CERÉ, S. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 39, n.2, p. 131-138. Jun. 2006.
- (6) SUEGAMA, P. H., SARMENTO, V. H. V., MONTEMOR, M. F., BENEDETTI, A. V., de MELO, H. G., AOKI, I. V., SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 18, p. 5100-5109. Jul. 2010.
- (7) ABUIN, M., SERRANO, A., LLOPIS, J., GARCIA, M.A., CARMONA, N. Silica doped with lanthanum sol-gel thin films for corrosion protection **Thin Solid Films**, v. 520, n., p. 5267-5271. Jun. 2012.
- (8) TAVANDASSHTI, N. P., SANJABI, S., SHAHRABI, T. Evolution of **corrosion** protection performance of hybrid silica-based sol-gel nanocoatings by doping inorganic inhibitor. **Mater. Corros.** v. 62, p. 411-415, Maio. 2011.
- (9) QUEIROZ, F. M., TERADA, M., BUGARIN, A. F. S., de MELO, H. G., COSTA, I. Study of corrosion behavior of the AA2524-T3 alloy by electrochemical impedance spectroscopy. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia-MG, Brasil. Agosto 2015
- (10) COSTENARO, H., de MELO, H.G., OLIVIER, M.-G. **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings.** Comitê de acompanhamento. Bélgica. Em andamento. Apresentação em Abril 2016.
- (11) YU, X., CAO, C. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy. **Thin Solid Films**, v. 423, n. 2, p. 252-256. Jan. 2003.
- (12) CHIDAMBARAM, D., CLAYTON, C. R., HALADA, G. P. **J. Electrochem. Soc.**, A Duplex Mechanism-Based Model for the Interaction Between Chromate Ions and the Hydrated Oxide Film on Aluminum Alloys. v.150, n. 5. B224-B237. Mar. 2003.
- (13) KENDIG, M., JEANJAQUET, S., ADDISON, R., WALDROP, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surf. Coat. Technol.**, v. 140, n.1, p. 58-66. Maio. 2001.
- (14) 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. **Surf. Coat. Technol.**, v. 140, n. 1, p. 51-57. Maio. 2001.
- (15) <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0144.htm> - acessado em 06/11/2013.
- (16) LEFEBVRE, Y., PEZERAT, H. Production of activated species of oxygen during the chromate (VI)-ascorbate reaction: implication in carcinogenesis. **Chem. Res. Toxicol.**, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 461-463, Jul.-Ago. 1992.
- (17) CURIONI, M., ZULETA, A. A., CORREA, E., PAN, X., BARON-WIECHEC, A., SKELDON, P., CASTAÑO, J. G., ECHEVERRÍA, F., THOMPSON, G.E. Formation of protective anodic oxides on aluminium by low voltage anodising in sulphuric acid with

- cerium nitrate and tartaric acid additions. **Transactions of the IMF**, v. 90, n. 6, p. 290-297, Nov. 2013.
- (18) CURIONI, M., de MIERA, M. S., SKELDON, P., THOMPSON, G. E., FERGUSON, J. F. Macroscopic and local filming behavior of AA2024 T3 aluminum alloy during anodizing in sulfuric acid electrolyte. **J. Electrochem. Soc.**, v.155, n. 8, C387-C395, Jun. 2008.
- (19) 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. **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, n. 4, C147-C153, Feb. 2009
- (20) ABUIN, M., SERRANO, A., LLOPIS, J., GARCIA, M.A., CARMONA, N. Silica doped with lanthanum sol-gel thin films for corrosion protection. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 16, p. 5267-5271, Mar. 2012.