

Titulo do Trabalho

## **TECNOLOGIA ALTERNATIVA PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Nome do Autor Principal

**Herbert Duchatsch Johansen**

Nome do Orientador

**Artur de Jesus Motheo**

Instituição

**Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos**

Instituição de Fomento

**Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq**

E-mail de Contato

hdjohansen@gmail.com

Palavras-Chave

**Ligas de alumínio. Proteção contra a corrosão. Camadas de conversão de cério.**

### **1 INTRODUÇÃO**

O alumínio é certamente o segundo metal mais importante com relação a usos práticos e sua grande abundância o faz um substituto natural do aço. O alumínio é corroído tanto em meio ácido como em meio alcalino em um intervalo de potencial substancial, mas, para o intervalo de pH entre 4 e 9, correspondente ao intervalo comum de atividade, ocorre a formação de uma camada passiva altamente protetora (JOHANSEN, BÜRGER & MOTHEO, 2010). Em situações de uso externo e após vários anos, pode ser observada a ocorrência de corrosão por pites. Em contato permanente com água, este tipo de corrosão é bem mais severo, sendo que as quantidades de oxigênio dissolvido e de cloreto presentes no meio determinam o grau de ataque ao

metal. Da mesma forma que para o ferro e aços, outros tipos de corrosão podem ocorrer, tais como corrosão galvânica e corrosão sob tensão.

Atentos a problemática de corrosão do alumínio e suas ligas, as primeiras investigações realizadas com camadas de conversão de cério, como método para proteção contra a corrosão de ligas de alumínio, foram realizadas pela Divisão de Materiais dos Laboratórios de Pesquisas Aeronáuticas da Austrália em meados dos anos 80 do século XX (HINTON, ARNOT & RYAN, 1984; HINTON, ARNOT & RYAN, 1986). Nestes trabalhos foi verificado que a imersão da liga de alumínio AA7075 em soluções contendo pequenas quantidades de  $CeCl_3$  provocava a formação de uma camada protetora sobre a superfície, que conseguia diminuir a velocidade de corrosão da liga (ARNOT, HINTON & RYAN, 1987). Alguns anos depois, os mesmos autores verificaram que um aumento na eficiência da formação da camada podia ser obtido pela adição de pequenas quantidades de  $H_2O_2$  ao banho de conversão.

A partir de alguns desses trabalhos desenvolveu-se crescente interesse no mundo científico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de cério, uma vez que as mesmas passaram a ser encaradas como substitutas em potencial para as camadas de conversão de cromo. Tratamentos à base de cromo são utilizados atualmente na indústria aeroespacial, tanto civil como militar, entretanto as características carcinogênicas e poluentes do cromo hexavalente tornaram necessária sua substituição no mais curto espaço de tempo.

## 2 OBJETIVO GERAL

As ligas de alumínio vêm sendo amplamente utilizadas em indústrias aeronáuticas e automotivas por suas propriedades mecânicas superiores às do alumínio puro. Contudo, como as propriedades de corrosão dessas ligas variam, há a necessidade de estudos de diferentes métodos de proteção contra a corrosão. Os revestimentos de proteção usuais, baseados em cromo, têm se mostrado prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Por outro lado, os revestimentos protetores à base de cério, mais ecologicamente corretos e salubres, emergem como alternativa promissora para a inibição de processos corrosivos e o aumento da vida útil destes materiais.

### 3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivo investigar a aplicação de camadas de conversão de cério, utilizando  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sobre a liga de alumínio AA6061 e estudar os efeitos protetores contra a corrosão dessas camadas.

### 4 METODOLOGIA

#### *Preparação das amostras*

Amostras da liga de alumínio AA6061 precedentes da Alcoa Alumínio SA foram cortadas em chapas ( 20 x 25 x 5 mm ) e em discos (  $\varnothing = 20$  mm ). Após usinagem, as amostras foram desengraxadas com acetona utilizando ultrassom. As amostras das diferentes ligas, após polimento mecânico com lixas (de 100 a 1200 mesh, a granulometria), foram imersas em etanol, lavadas com água e secas ao ar quente. As amostras precedidas apenas desta etapa foram denominadas como AA6061.

#### *Preparação de camadas de conversão de cério*

As deposições das camadas de conversão de cério foram realizadas pelo método “*electroless*”, o qual consiste na deposição da camada de conversão de cério sem aplicação de corrente ou potencial externo.

As amostras foram nomeadas como AA6061<sub>Ce</sub> e as condições utilizadas foram:

- Pré-tratamento: 5 min em NaOH (Synth),  $50 \text{ g L}^{-1}$ , a  $25 \pm 2$  °C;
- Concentração de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich):  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Tempo de imersão: 10 min;
- pH: 4,0, ajustado com  $\text{HNO}_3$  (Mallinckrodt) 5% e NaOH (Synth) 5%;
- Temperatura:  $25 \pm 2$  °C;
- Quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Synth) 30% adicionada: 10 mL  $\text{L}^{-1}$ .

#### *Ensaio eletroquímico*

Todas as amostras deste estudo foram caracterizadas pela técnica de polarização potenciodinâmica. Para tanto, estes ensaios de corrosão foram realizados em meio

aquoso de NaCl 3,5%, naturalmente aerado, a  $25 \pm 2$  °C e  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>. Para estes estudos foram utilizados uma célula eletroquímica de compartimento único, um contra-eletródo de chapa de platina ( 20 x 20 mm ) e um eletródo de calomelanos saturado (ECS), como referência, sendo um Potenciostato/Galvanostato (EG&G/PAR, 273A), acoplado ao *software* M352/252, empregado na realização dos ensaios.

Nestes experimentos, dados de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) e taxa de corrosão são obtidos.

## 6 RESULTADOS

As condições descritas e adotadas neste estudo referem-se às condições otimizadas, obtidas de diversos estudos e testes realizados para a obtenção da melhor condição de banho para a deposição das camadas de cério sobre esta liga de alumínio. Estas variáveis também são objetos de diferentes estudos na literatura (JOHANSEN & MOTHEO, 2010-a; JOHANSEN & MOTHEO, 2010-b; PALOMINO *et al.*, 2003), as quais confirmam a forte influência dos parâmetros sobre as características das camadas de cério sobre as ligas de alumínio e seus efeitos sobre a proteção contra a corrosão.

As camadas de conversão de cério obtidas são formadas sobre a liga de alumínio AA6061 na composição investigada, não de maneira espessa sobre a superfície, diferentemente de outros métodos (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2009) ou utilizando outros sais de cério (PALOMINO *et al.*, 2003). Desta maneira, a economia da quantidade de cério utilizada e a dispersão do depósito sobre toda a superfície foi alcançada. O processo completo de deposição da camada de conversão de cério origina uma superfície rugosa que propicia eficiente proteção contra a corrosão quando em comparação à liga sem qualquer tratamento.

Os parâmetros de corrosão encontrados foram: para a liga AA6061 ( $E_{\text{corr}} = - 843$  mV,  $E_{\text{pite}} = - 667$  mV,  $j_{\text{corr}} = 0,685$   $\mu\text{A cm}^{-2}$  e taxa de corrosão =  $0,291$  mm ano<sup>-1</sup>) e para a liga AA6061<sub>Ce</sub> ( $E_{\text{corr}} = - 685$  mV,  $E_{\text{pite}} = - 535$  mV,  $j_{\text{corr}} = 0,116$   $\mu\text{A cm}^{-2}$  e taxa de corrosão =  $0,049$  mm ano<sup>-1</sup>). Pode ser verificado que estas camadas de conversão conseguem suprimir os processos corrosivos que imperam sobre a liga de alumínio AA6061 em meios corrosivos, configurando a este recobrimento propriedades anticorrosivas.

Quando óxidos hidratados de cério são formados sobre a superfície da liga em adição ao óxido de alumínio, uma barreira ao fluxo de elétrons pode ser criada. Então, a velocidade da reação de redução do oxigênio pode ser reduzida e a corrosão inibida. Portanto os ramos catódicos e anódicos das curvas de polarização apresentam menores valores de densidade de corrente, quando comparados às ligas não tratadas.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, revestimentos baseados em cério de alta eficiência contra a corrosão foram produzidos e aplicados sobre a liga de alumínio AA6061. Foi demonstrado que os revestimentos de óxido de cério preparados neste estudo podem atuar como uma barreira ativa contra a corrosão e ajudaram a proteger o substrato metálico do efeito corrosivo de um eletrólito. Esta nova abordagem abre a oportunidade para que revestimentos protetores deste tipo passem a ser vistos como tecnologias alternativas para proteção contra a corrosão do alumínio e de suas ligas, bem como de outros substratos metálicos susceptíveis à corrosão.

## REFERÊNCIAS

ARNOT, D. R.; HINTON, B. R. W.; RYAN, N. E. **Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA 7075 aluminum alloy in chloride solutions.** Materials Performance, v. 26, p. 42-47, 1987.

HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. **Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum.** Metals Forum, v. 9, n. 3, p.162-173, 1986.

HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. **The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations.** Metals Forum, v.7, n. 4, p. 211-217, 1984.

JOHANSEN, H. D.; BÜRGER, B. L.; MOTHEO, A. J. **Avaliação do efeito anticorrosivo de camadas de conversão de cério associado a polímeros condutores em ensaios acelerados de corrosão.** 33.<sup>a</sup> RA da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP, Brasil, 2010.

JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. **Cerium conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys: the influence of bath parameters.** IX Brazilian Materials Research Society Meeting, Ouro Preto, MG, Brazil, 2010-a.

JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. **Proteção anticorrosiva de ligas de alumínio por camadas de conversão de cério associadas com polímeros condutores.** XIX Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Alcalá de Henares, Madrid, España, 2010-b.

PALOMINO, L. E. M.; CASTRO, J. F.; AOKI, I. V.; MELO, H. G. **Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminum alloys.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, p. 651-659, 2003.

SALAZAR-BANDA, G. R.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J.; MACHADO, S. A. S. **Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol-gel method.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 52, p. 415-423, 2009.