



EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NA ANODIZAÇÃO DA LIGA AA2024-T3

Possani, G. K.;^{1*}, Schneider, E. L.;¹ e Scienza, L. C.¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M - UFRGS)

Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91509-900, RS, Brasil.

guilhermepossani@hotmail.com;

lisete.scienza@ufrgs.br;

prof.eduardo@ufrgs.br

* Autor correspondente: Guilherme Kusler Possani

RESUMO

A anodização de ligas de alumínio é um processo crucial para a indústria, pois melhora substancialmente sua durabilidade e resistência à corrosão. Este estudo examinou o efeito de diferentes ácidos carboxílicos (oxálico, cítrico e succínico) na anodização da liga AA2024-T3. Utilizaram-se transientes de anodização (U vs. t), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e curvas de polarização potenciodinâmica (CP) para analisar os efeitos dessas adições. Os transientes de anodização confirmaram o comportamento esperado, revelando os estágios típicos da formação das camadas barreira e porosa. Apesar das diferenças sutis entre as morfologias dos tratamentos com esses ácidos, os resultados de polarização mostraram que todos proporcionaram proteção considerável contra a corrosão, sendo a melhor performance constatada com a adição do ácido succínico.

Palavras-chave: anodização; ácidos carboxílicos; corrosão; liga AA2024-T3.

INTRODUÇÃO

O alumínio é um material essencial na indústria aeronáutica, sendo a liga AA2024-T3 reconhecida por sua aplicação em componentes estruturais como fuselagens e asas de aeronaves. No entanto, essa liga mostra ser vulnerável à corrosão, o que representa um desafio significativo para seu desempenho e durabilidade em serviço. Para enfrentar esse problema, diversos métodos de proteção superficial foram desenvolvidos, sendo a anodização um dos mais eficazes. A anodização é um processo eletroquímico que cria uma camada de óxido protetora na superfície do metal, melhorando significativamente sua resistência à corrosão e ao desgaste (1-5).

Entre os vários eletrólitos utilizados na anodização, o ácido sulfúrico se destaca por formar uma camada porosa e protetora. Recentemente, a adição de ácidos carboxílicos ao ácido sulfúrico durante a anodização tem gerado interesse por sua capacidade de modificar e aprimorar as propriedades das camadas anodizadas (5-8). Assim, este estudo teve como objetivo investigar o impacto da incorporação dos ácidos oxálico, cítrico e succínico na anodização da liga AA2024-T3, buscando compreender como essas adições influenciam o processo e as características do revestimento obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas chapas de alumínio AA2024-T3 laminadas a frio fornecidas pela Embraer S.A. A composição química dessas chapas foi analisada por espectroscopia de emissão óptica conforme descrito na Tabela 1. Os ácidos sulfúrico (Química Moderna), oxálico (Êxodo Científica), cítrico (Neon) e succínico (Neon), com pureza analítica e na forma anidra (ácidos oxálico e cítrico) foram empregados como eletrólitos durante as anodizações. Outros reagentes químicos de pureza analítica também foram empregados durante a preparação das amostras e para a solução salina nos ensaios de polarização.

Tabela 1. Composição química da liga AA2024-T3.

Elemento	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Al
% em massa	4,24	0,16	0,88	1,51	0,06	Balanço

Os parâmetros aplicados durante as anodizações foram mantidos constantes: densidade de corrente de 15 mA.cm⁻² (controle galvanostático), temperatura de 28 ± 2 °C (banho termostático) e tempo de 30 minutos. Para tanto foi utilizada uma fonte de bancada Griffin GF305D (30 V, 5 A), sendo a agitação dos eletrólitos realizada por meio de aeração artificial gerada por um compressor. A preparação das amostras seguiu as etapas descritas na Tabela 2, e as nomenclaturas dos tratamentos estão detalhadas na Tabela 3.

Tabela 2. Procedimentos utilizados na preparação de amostras.

Etapa	Procedimento
1	Corte de chapa (20 x 100 x 1,0 mm)
2	Lixamento (SiC: # 600, 1000, 2000)
3	Lavagem em água corrente
4	Desengraxe ultrassônico (etanol, 2 min.)
5	Desengraxe alcalino (Saloclean 667N, 70 ± 5°C, 10 min.)
6	Lavagem em água deionizada
7	Ativação ácida (HNO ₃ 30% v/v, 30 s)
8	Lavagem em água deionizada
9	Secagem com jato de ar frio

Tabela 3. Nomenclaturas dos tratamentos de anodização.

Tratamento	Descrição
B01	Ácido sulfúrico (185 g.L ⁻¹)
B02	Adição de ácido oxálico (0,3 M) ao ácido sulfúrico (185 g.L ⁻¹)
B03	Adição de ácido cítrico (0,3 M) ao ácido sulfúrico (185 g.L ⁻¹)
B04	Adição de ácido succínico (0,3 M) ao ácido sulfúrico (185 g.L ⁻¹)

As análises de microscopia foram realizadas por um microscópio Zeiss EVO MA10 em uma tensão de 10 kV, sendo as amostras revestidas com ouro (metalização) antes de serem devidamente analisadas.

O comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão foram investigados por meio da técnica de polarização potenciodinâmica. Para isso, montou-se uma célula eletroquímica com três eletrodos: a amostra como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contraeletrodo de platina. A célula foi conectada a um potenciostato Metrohm (modelo μ Stat-i 400s), e o software DropView 8400 foi usado para a coleta e análise dos dados. Os ensaios foram realizados em triplicata, com varredura dos potenciais entre -1,5 e 0,1 V a uma taxa de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, em uma área de teste de $0,78 \text{ cm}^2$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra os transientes de anodização (U vs. t) monitorados durante o processo. Na Fig. 1a, observa-se um comportamento típico da anodização do tipo porosa: o potencial aumenta continuamente até atingir um pico, seguido por uma redução até alcançar um platô que se mantém até o fim do processo. Os valores dos potenciais de pico e de platô para cada tratamento estão detalhados na Tabela 4. Esses valores são cruciais para uma análise mais profunda da cinética do processo e da morfologia dos óxidos formados.

Fig. 1. Transientes de anodização: (a) durante 30 minutos, (b) durante o primeiro minuto.

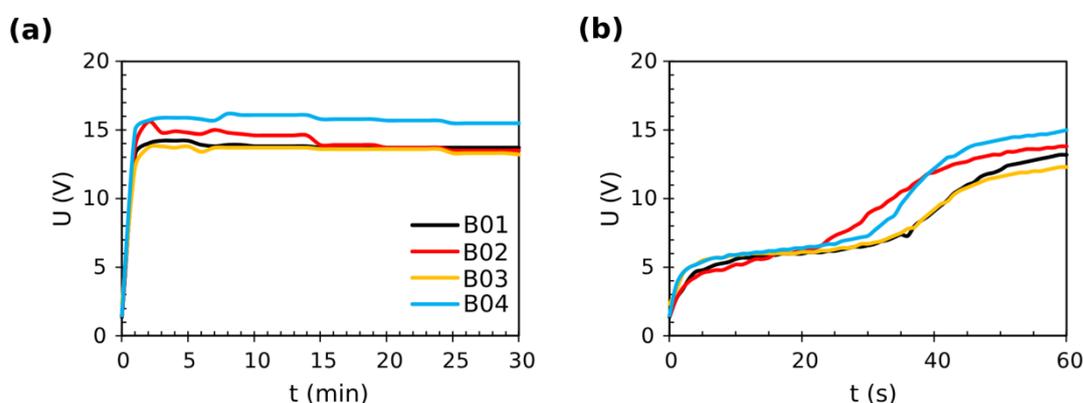


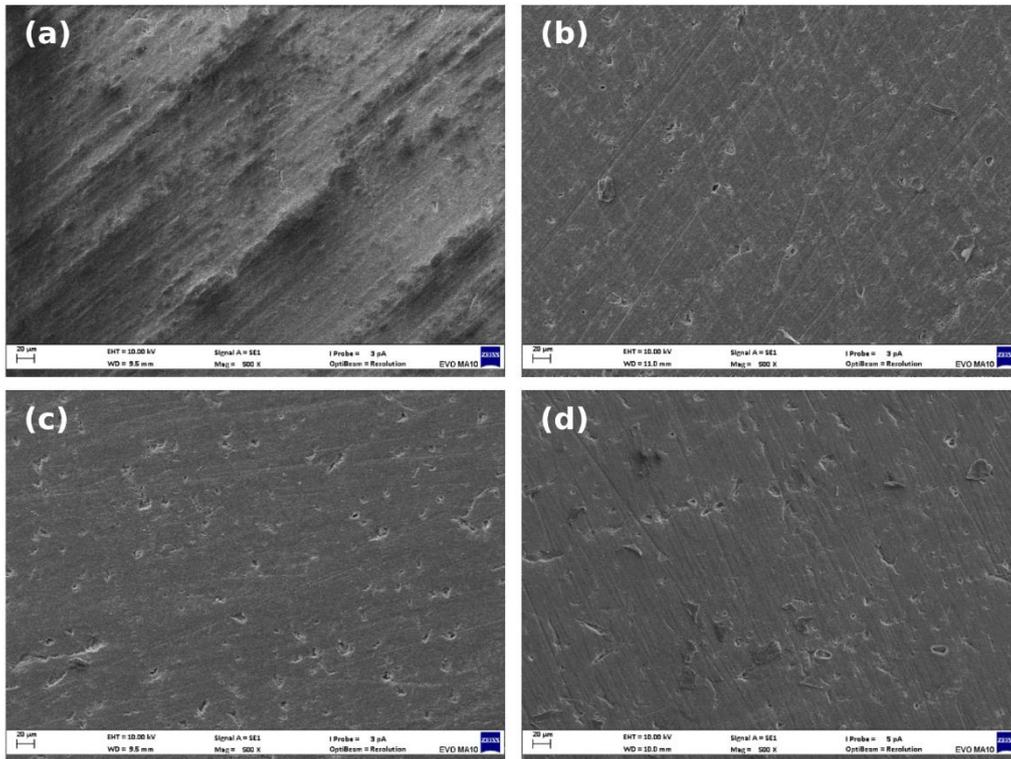
Tabela 4. Potenciais de pico e de platô.

Tratamentos	U_{pico} (V)	$U_{\text{platô}}$ (V)
B01	14,2	13,7
B02	15,6	13,9
B03	13,8	13,6
B04	16,2	15,8

Segundo a literatura (6,7), o aumento inicial do potencial está relacionado ao crescimento de uma camada de barreira, onde o pico representa a nucleação de poros e o espessamento do óxido. O platô, por sua vez, indica um crescimento estável de uma camada porosa sob a barreira, com espessura constante. Uma análise mais minuciosa do primeiro minuto (Fig. 1b) mostrou que o crescimento inicial de U até a transição entre a barreira e a camada porosa dos filmes de óxido não foi linear. Esse crescimento se dividiu em três estágios distintos: o primeiro e o último com uma taxa de variação decrescente, e o estágio intermediário com taxa aproximadamente zero. Esse padrão também foi observado por outros pesquisadores [7] e é típico na anodização de ligas de alumínio contendo cobre, como a liga AA2024 utilizada neste estudo.

As micrografias dos tratamentos estão apresentadas na Fig. 2, mostrando uma mudança significativa na morfologia entre o primeiro tratamento (B01) e os demais. A adição dos ácidos carboxílicos, apesar de em menor proporção em relação ao ácido sulfúrico (0,3/1,88 M), resultou na formação de um revestimento aparentemente mais liso e compacto. É importante destacar que os defeitos superficiais, como fissuras e cavidades observados nas micrografias, são características inerentes ao processo. Isso se deve à anodização de uma liga cujos elementos constituintes afetam significativamente a qualidade do revestimento, bem como à complexidade dos parâmetros e da composição dos eletrólitos. Resultados semelhantes são relatados na literatura [8], corroborando os achados deste estudo.

Fig. 2. MEV das amostras anodizadas: (a) B01, (b) B02, (c) B03, (d) B04.



As curvas de polarização apresentadas na Fig. 3 demonstram que os tratamentos de anodização exibiram um comportamento eletroquímico similar, com um aumento nos potenciais de corrosão e uma redução nas densidades de corrente. Esses resultados confirmam o comportamento esperado, pois a diminuição das correntes resulta em um aumento na resistência à polarização e, conseqüentemente, na mitigação do processo corrosivo. Os parâmetros das curvas de polarização, obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel, estão detalhados na Tabela 6 e são relacionados pelas seguintes expressões:

$$J_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{A} \quad (1)$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c I_0}{2,303(\beta_a + |\beta_c| R_p)} \quad (2)$$

Em que J_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, I_{corr} a corrente de corrosão, A a área exposta das amostras, β_a e β_c as inclinações de Tafel (anódica e catódica, respectivamente) e R_p a resistência de polarização.

Figura 3. Polarização potenciodinâmica em solução de cloreto de sódio 0,1 M.

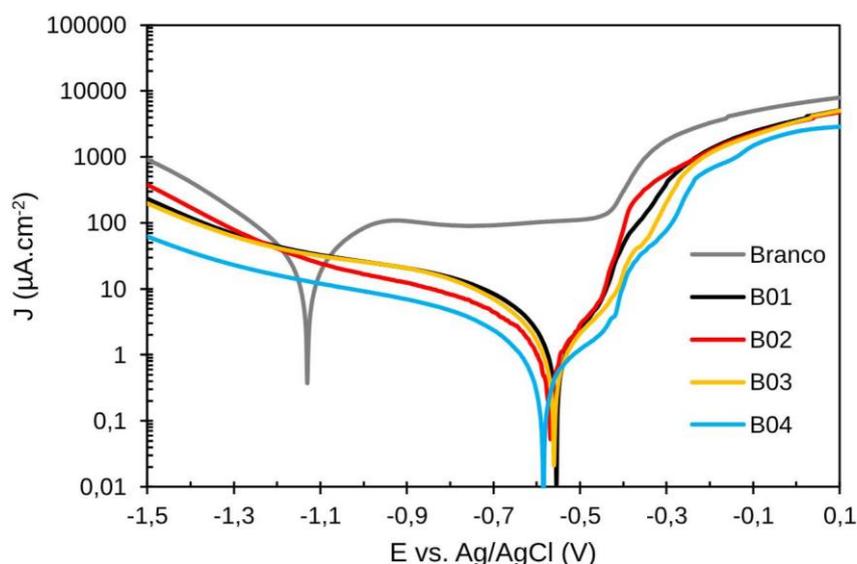


Tabela 6. Parâmetros das curvas de polarização.

Tratamento	Parâmetro					
	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA)	J_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a ($\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_c ($\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$)	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Branco	-1,131	73,043	93,645	0,549	0,875	1,565
B01	-0,548	3,154	4,043	0,350	0,398	20,021
B02	-0,552	2,942	3,382	0,643	0,375	27,289
B03	-0,561	1,063	1,363	0,159	0,203	28,443
B04	-0,589	1,412	1,810	0,361	0,800	59,673

Os resultados indicam que o tratamento B04 teve a maior influência nas regiões catódica e anódica do sistema, alcançando uma resistência de polarização de aproximadamente $60 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, valor mais de duas vezes superior ao dos demais tratamentos. Outra observação relevante é a formação de pites nas amostras. Essa ocorrência pode ser atribuída à falta de selagem

dos poros durante o último estágio do tratamento, além da natureza da técnica utilizada e das heterogeneidades presentes na liga, que podem agir como pilhas galvânicas e promover a corrosão localizada na forma de pites.

CONCLUSÃO

A adição dos ácidos carboxílicos não causou alterações significativas nos potenciais de pico e platô durante as anodizações. No entanto, a morfologia das superfícies foi modificada, resultando em estruturas com um aspecto mais “suavizado”. As curvas de polarização revelaram um comportamento semelhante para os tratamentos com ácidos carboxílicos, com reduções nas densidades de corrente e aumento dos potenciais de corrosão em comparação com a amostra não anodizada. Destacou-se o tratamento B04, com adição do ácido succínico, que apresentou uma resistência de polarização de $\approx 60 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao apoio financeiro recebido da FAPERGS (Edital PqG 05/19/2551-0001881-9), à CAPES/PROEX (n° 23038.00341/2019-71) e ao CNPq pela bolsa de doutorado. Os autores também agradecem ao apoio dos laboratórios da UFRGS por disponibilizarem sua infraestrutura para a realização do estudo.

REFERÊNCIAS

1. PAZ MARTÍNEZ-VADEMONTÉ, M.; ABRAHAMI, S. T.; HACK, T.; et al. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. COATINGS, v.10, p.1106, 2020. doi.org/10.3390/coatings10111106
2. ZHANG, L.; THOMPSON, G. E.; CURIONI, M.; SKELDON, P. Anodizing of Aluminum in Sulfuric Acid/Boric Acid Mixed Electrolyte. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, v.160, p.179, 2013. doi.org/10.1149/2.032306jes
3. DE SOUSA ARAUJO, J. V.; MILAGRE, M. X.; FERREIRA, R. O.; et al. Microstructural Characteristics of the Al Alloys: The Dissimilarities Among the 2XXX Alloys Series used in Aircraft Structures. METALLOGRAPHY,

MICROSTRUCTURE AND ANALYSIS, v.9, p.744, 2020.
doi.org/10.1007/s13632-020-00688-5

4. SAMANIEGO-GÁMEZ, P.O.; Almeraya-Calderon, F.; Maldonado-Bandala, E.; et al.. Corrosion Behavior of AA2055 Aluminum-Lithium Alloys Anodized in the Presence of Sulfuric Acid Solution. COATINGS, v.11, p.1278, 2021.
doi.org/10.3390/coatings11111278

5. MIRAMONTES, J.C.; GAONA TIBURCIO, C.; GARCÍA MATA, E.; et al. Corrosion Resistance of Aluminum Alloy AA2024 with Hard Anodizing in Sulfuric Acid-Free Solution. MATERIALS, v.15, p.6401, 2022.
doi.org/10.3390/ma15186401

6. LI, J., WEI, H., ZHAO, K.; et al. Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films. THIN SOLID FILMS, v.713, p.138359, 2020.
doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138359

7. VIGNOLI MACHADO, T.; ATZ DICK, P.; KNÖRNSCHILD, G. H.; Dick, L. F. P. The effect of different carboxylic acids on the sulfuric acid anodizing of AA2024. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, v.383, p.125283, 2020.
doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.12528

8. JOTHI, V.; ADESINA, A. Y.; MADHAN KUMAR, A.; NIRMAL RAM, J. S. Influence of Organic Acids on the Surface and Corrosion Resistant Behavior of Anodized Films on AA2024 Aerospace Alloys in Artificial Seawater. METALS AND MATERIALS INTERNATIONAL, v.26, p.161, 2019.
doi.org/10.1007/s12540-019-00379-z

EFFECT OF THE ADDITION OF CARBOXYLIC ACIDS ON THE ANODIZATION OF AA2024-T3 ALLOY

ABSTRACT

Anodizing aluminium alloys is a crucial process for industry, as it substantially improves their durability and resistance to corrosion. This study examined the effect of different carboxylic acids (oxalic, citric and succinic) on the anodization of the AA2024-T3 alloy. Anodization transients (U vs. t), scanning electron microscopy (SEM) and potentiodynamic polarization (PC) curves were used to analyze the effects of these additions. The anodizing transients confirmed the expected behavior, revealing the typical stages of barrier and porous layer formation. Despite the subtle differences between the morphologies of the treatments with these acids, the polarization results showed that they all provided considerable protection against corrosion, with the best performance being seen with the addition of succinic acid.

Keywords: anodizing; carboxylic acids; corrosion; alloy AA2024-T3.