

Chromate-free coating systems for Aerospace and Defence applications

Sistemi di rivestimento esenti da cromati per applicazioni nei settori Aerospaziale e della Difesa

Benjamin Naden - PRA World

Aluminium alloys used in the aerospace industry provide a combination of good strength to weight ratio and cost but are susceptible to galvanic corrosion. Hexavalent chromium-based compounds offer excellent anti-corrosive properties and their use has been widespread to provide protection to environmental degradation.

Within Europe, the environmental impact of Cr(VI), its carcinogenicity, and regulations enforcing prohibition of the hazardous substance means chromium compound usage is now restricted unless granted exclusive authorization from the European Chemical Agency (ECHA). A sunset date of January 2019 was set by the ECHA for the remaining chromium compounds still in use. Following a number of Authorisation Applications submitted for Cr(VI) substances covering aerospace uses for both manufacture of formulations and use of the substances and formulations to manufacture and repair aerospace hardware, the agency has approved Cr(VI) plating treatments for aerospace use up to 2024 and some Cr(VI) additives for aerospace paints up to 2026. At the time of writing, this decision has yet to be approved by the European Commission. Extensive research since the 1980s has identified a number of promising benign alternatives to hexavalent chromium-based anti-corrosives. The less hazardous trivalent form of chromium has been employed in anti-corrosion coatings for aluminium alloys. The use of Cr(III)-based coatings for military applications has been reasonably successful, but replacement of Cr(VI) in aerospace is less well advanced. Trivalent conversion coatings provide high barrier properties but with a significant decrease in the self-healing properties provided by Cr(VI).

Alternatives to chromium-based anti-corrosives includes the lithium-based technology that has been commercialised by AkzoNobel that provides self-healing and barrier properties. Active corrosion inhibition is conferred by the migration of lithium ions from the coating matrix to the region of corrosion, forming a protective layer and providing effective and irreversible corrosion

Le leghe di alluminio nell'industria aerospaziale forniscono una buona tenacità, associata a un buon rapporto con il peso e i costi, ma sono soggette alla corrosione galvanica. I composti a base di cromo esavalente offrono eccellenti proprietà anticorrosione e il loro utilizzo è molto diffuso per fornire protezione dal degrado ambientale.

In Europa, l'impatto sull'ambiente del Cr(VI) è rappresentato dall'effetto cancerogeno e le normative che confermano la proibizione delle sostanze a rischio hanno la conseguenza diretta di limitarne l'uso tranne nei casi in cui vi sia un'autorizzazione esclusiva da parte dell'Ente Europeo per i Prodotti Chimici (ECHA). Per i composti a base di cromo rimanenti, ancora in uso, è stata fissata da ECHA la data di scadenza del mese di gennaio 2019. Dopo che sono state sottoposte diverse Richieste di Autorizzazioni per quanto concerne le sostanze Cr(VI), che coprono gli utilizzi in campo aerospaziale per le formulazioni e l'uso delle sostanze e le formulazioni per produrre e ripristinare gli hardware aerospaziali, l'ente ha approvato i trattamenti di placcatura al cromo per uso aerospaziale fino al 2024 oltre ad alcuni additivi Cr(VI) per pitture destinate all'uso aerospaziale fino al 2026. Allo stato attuale, questa decisione non è stata ancora approvata dalla Commissione Europea.

Le attività approfondite di ricerca dal 1980 hanno individuato un certo numero di alternative non nocive ai materiali anticorrosione a base di cromo esavalente. Questa forma trivalente di cromo, meno rischiosa è stata utilizzata nei rivestimenti anticorrosione per le leghe di alluminio. L'impiego di rivestimenti a base di Cr(III) per applicazioni in campo militare ha riscosso un notevole successo, ma la sostituzione del Cr(VI) in ambito aerospaziale è a uno stadio meno avanzato. I rivestimenti di conversione trivalenti forniscono notevoli proprietà barriera, ma con un decremento significativo delle proprietà autorigeneranti fornite dal Cr(VI).

Le alternative ai prodotti anticorrosione a base di cromo includono la tecnologia dei prodotti a base di litio, commercializzati da

inhibition. Rare earth-based technology, particularly cerium- and praseodymium-based, have been widely investigated as a chromium replacement and shown considerable promise in a number of technologies. Praseodymium-based inhibitors are commercially available in epoxy-polyamide primers, providing protection by dissolving from the primer and forming precipitates in damaged areas.

Cerium salicylate and cerium dibutyl phosphate have shown effective corrosion inhibition applied to aluminium alloy when incorporated into epoxy primer coatings.

Titanium/zirconium-based conversion coatings have high corrosion resistance and are already applied in industry. It has been reported that Ti-Zr can significantly improve the corrosion resistance of aluminium alloys and even provide anticorrosion performance and adhesion properties superior to that of chromate conversion coatings, although these coatings have so far not been proven to meet the stringent requirements of the aircraft industry. Silicon and its related species have been the subject of detailed investigation. Silanes are commonly used as coupling agents and may offer the best opportunity to generate an environmentally benign alternative to Cr(VI). Sol-gel coatings prepared using silane-based chemistry, incorporating corrosion inhibitors and nano-particles have received a lot of attention but, despite much research conducted into the technology, realistic alternatives to chromate coatings have yet to be identified. Commercially available silane-based pretreatments in the aerospace industry include organic-inorganic hybrid sol-gel conversion coatings that can be applied to a range of metal substrates.

Phosphate coatings are used currently to protect a variety of metals by means of a barrier process. Although phosphate coatings provide good adhesion and some barrier protection, low phosphate solubility means the phosphate-based film does not have the ability to self-heal. Phosphates also lack the wide pH stability characteristic of chromate films and cannot serve as a viable system to replace hexavalent chromates. Additional self-healing property can be realised with the use of polyphosphates and these products are finding application in the aerospace industry.

Primers loaded with particulates of active metal zinc or magnesium are used to impart cathodic protection to steel and aluminium alloys. High volume fraction of metal particles is required to maintain electrical contact with the metal substrate; only temporary corrosion protection is provided. Longer-term protection is provided by the oxides and hydroxides of the metal, although



AkzoNobel, i quali offrono proprietà barriera e autorigeneranti. L'effetto inibitore attivo della corrosione è conferito dalla migrazione degli ioni litio dalla matrice del rivestimento all'area colpita dalla corrosione, con la formazione di uno strato protettivo che garantisce un'inibizione efficace e irreversibile al processo corrosivo. La tecnologia dei materiali a base di terre rare, in particolare il cerio e il praseodimio è stata ampiamente studiata per trovare dei sostituti al cromo, i quali si sono rivelati

molto promettenti in diversi ambiti tecnologici. Gli inibitori a base di praseodimio sono disponibili in commercio nei primer a base di epossipoliammide e forniscono protezione dalla dissoluzione dai primer per formare precipitati in aree danneggiate. Il salicilato di cerio e il dibutil fosfato di cerio si sono rivelati efficaci inibitori di corrosione, applicati sulle leghe di alluminio, quando incorporati nei rivestimenti primer epossidici. I rivestimenti di conversione a base di titanio/zirconio presentano una elevata resistenza al processo corrosivo e vengono già applicati in ambito industriale. E' stato riportato che il Ti-Zr può migliorare in modo significativo la resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio e offrire anche una prestazione anticorrosione, oltre a proprietà adesive superiori a quelle dei rivestimenti di conversione a base di cromato, sebbene questi non abbiano ancora dimostrato di soddisfare gli stringenti requisiti dell'industria aeronautica.

La silice e le specie correlate sono oggetto di ricerche approfondite. I silani sono utilizzati comunemente come agenti di accoppiamento che possono offrire ottime opportunità di generare un'alternativa al Cr(VI), non nociva per l'ambiente. I rivestimenti sol-gel, preparati con l'ausilio dei processi chimici a base di silani, che incorporano gli inibitori di corrosione e nanoparticelle, hanno ricevuto molte attenzioni, ma, nonostante siano state compiute approfondite ricerche in merito a questa tecnologia, le alternative efficaci ai rivestimenti a base di cromato devono ancora essere reperite. I pretrattamenti a base di silani disponibili in commercio nell'industria aerospaziale includono i rivestimenti di conversione organico-inorganici sol-gel ibridi che possono essere applicati su una serie di substrati metallici. I rivestimenti a base di fosfati sono utilizzati al presente per proteggere una varietà di metalli mediante un processo barriera. Sebbene i rivestimenti a base di fosfati forniscano un'adesione soddisfacente e una certa protezione barriera, la ridotta solubilità del fosfato fa sì che il film a base di fosfati non possa autorigenerarsi. I fosfati non possiedono inoltre la caratteristica alta stabilità del pH dei film a base di cromati e non possono agire da sistemi efficaci in sostituzione dei cromati esavalenti. La proprietà autorigenerante aggiuntiva può essere realizzata con l'ausilio dei polifosfati i quali trovano applicazione

versatility and efficacy are insufficient to replace current Cr-based inhibitors for aerospace.

Vanadium compounds have shown promise as alternatives to chromates for protection of aluminium

alloys as electrochemical inhibitors, and as self-healing corrosion inhibition when applied as surface treatments and pigmented organic coatings. However, concerns regarding the carcinogenicity and mutagenicity of vanadium and its compounds have made this alternative unattractive as a benign alternative to chromate.

Molybdate and molybdate-based compounds have in the past been used to replace chromate as corrosion inhibitors for water treatment systems and have shown promising corrosion protection behaviour in coatings, providing anodic corrosion passivation for a variety of metals and alloys. Molybdate can also provide a synergistic inhibition effect in combination with other compounds, effectively enhancing corrosion protection. A number of molybdate-containing primers are commercially available in the form of zinc-molybdate based corrosion inhibitors, although they are currently considered to provide insufficient corrosion protection for aerospace.

Several organic compounds have demonstrated corrosion inhibition on aluminium alloys; examples include amines, imidazole derivatives, and thiourea derivatives. Benzotriazole (BTA) derivatives are reported to be under investigation as corrosive inhibitors for use in epoxy basic primers within the aerospace industry. Incorporation into smart, controlled release matrices has been shown to improve performance efficacy.

Electrophoretic deposition is widely used in the automobile industry to coat car bodies and is used extensively in a range of industrial coating sectors, providing impressive corrosion protection to a variety of metal substrates. Traditionally, electrocoats have not met the rigorous anti-corrosion and chemical resistance performance demands of the aviation sector. In addition, the high temperature cure requirements typical of the cathodic process used by the automobile industry are unsuitable for aerospace aluminium. PPG has developed a lower temperature anodic electrocoat process to be applicable for protection of aerospace-grade aluminium alloys but is limited by a non-active protection of the substrate and problems with applying the coating to assembled components. Graphene-based nanocomposites can provide an impermeable barrier function to corroding ions for protection of metal substrates. This is not an active protective system and pinholes or mechanical damage inflicted on the coating may accelerate corrosion due to graphene's chemical inertness relative to most metals.

Hexavalent chromium remains the benchmark corrosion



nell'ambito dell'industria aerospaziale.

I primer ricchi di particolato di zinco di metallo attivo o magnesio sono impiegati per fornire protezione catodica alle leghe di acciaio e di alluminio. Per mantenere il contatto elettrico con il substrato metallico è richiesta una frazione di volume elevato di particelle

di metallo; si fornisce una protezione solo temporanea dal processo corrosivo. La protezione a lungo termine è offerta dagli ossidi e idrossidi del metallo, sebbene la versatilità e l'efficacia siano insufficienti per sostituire gli attuali inibitori a base di Cr per il settore aerospaziale. I composti di vanadio si sono rivelati promettenti come alternative ai cromati per la protezione delle leghe di alluminio, come inibitori elettrochimici e, come inibitori della corrosione autorigenerante quando applicati nei trattamenti superficiali e nei rivestimenti organici pigmentati. Tuttavia, l'attenzione rivolta all'effetto cancerogeno e mutageno del vanadio e dei suoi composti ha reso questo materiale alternativo poco interessante come alternativa non nociva al cromato.

Il molibdato e i composti a base di molibdato sono stati utilizzati nel passato come inibitori di corrosione sostituiti del cromato per i sistemi di trattamento dell'acqua e hanno dimostrato di fornire una protezione dalla corrosione soddisfacente nei rivestimenti, mediante passivazione della corrosione anodica a una varietà di metalli e leghe. Il molibdato offre inoltre un effetto inibitore sinergico in combinazione con altri composti, apportando effettivamente delle migliorie alla protezione dalla corrosione. Diversi primer contenenti molibdato sono disponibili in commercio nella forma di inibitori di corrosione a base di zinco-molibdato, sebbene essi siano attualmente considerati materiali che non forniscono una protezione sufficiente nel settore aerospaziale.

Vari composti organici hanno dato prova di inibizione del processo corrosivo su leghe di alluminio; gli esempi includono le ammine, i derivati dell'imidazolo e i derivati della tiourea. I derivati del benzotriazolo (BTA) sono oggetto di ricerche come inibitori di corrosione per l'uso nei primer di base epossidici nell'ambito dell'industria aerospaziale. L'incorporazione nelle matrici avanzate a rilascio controllato ha dimostrato di migliorare l'efficienza prestazionale.

La deposizione elettroforetica è ampiamente utilizzata nell'industria automobilistica per rivestire le carrozzerie delle automobili e anche in vari segmenti concernenti i rivestimenti d'uso industriale, in quanto fornisce una considerevole protezione dalla corrosione a molti substrati metallici. Da sempre, i rivestimenti per deposizione elettrostatica non hanno soddisfatto i rigorosi requisiti prestazionali anticorrosione e di resistenza chimica del settore aeronautico. Inoltre, la reticolazione ad alta temperatura, tipica del processo catodico utilizzato nell'industria automobilistica non si

protection for metals. The lack of suitable alternatives that have been conclusively proven to provide adequate protection in safety-critical applications such as aerospace means that Cr(VI) compounds have been authorised for continued use beyond the sunset dates set by ECHA; this is in spite of the compelling evidence of their threat to human health and the environment.



ACKNOWLEDGEMENTS

This review article is part of an ongoing research project supported by Pera International investigating chromate-free coatings for application in the aerospace and defence sectors.

1. P. Visser, H. Teryn and J. M. C. Mol, "On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3", Corrosion Science, 140, (2018), 272-285.
2. M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review", Corrosion Science, 40 (1998), 1803-1819.
3. D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, Corrosion 45, 1 (1989): 12-18.
4. O. Lopez-Garrity, G.S. Frankel, "Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Praseodymium Chloride", Corrosion. 2014;70(9):928-941.
5. A.E. Hughes, D. Ho, M. Forsyth, B.R.W. Hinton, "Towards replacement of chromate inhibitors by rare earth systems", Corrosion Reviews, 25 (2007), 591-605.

addi-ce all'alluminio impiegato nel settore aerospaziale.

PPG ha messo a punto un processo di rivestimento per deposizione elettrostatica anodica a temperature inferiori, applicabile per la protezione delle leghe di alluminio, in uso nel settore aerospaziale, ma è limitato dalla protezione non attiva del substrato e da problemi nell'applicazione del rivestimento

su componenti di assemblaggio.

I nanocompositi a base di grafene possono creare una barriera impermeabile agli ioni corrosivi per la protezione dei substrati metallici. Non si tratta di un sistema protettivo attivo e i fori di spillo o il danneggiamento meccanico procurato ai rivestimenti possono accelerare il processo corrosivo a causa dell'inerzia chimica del grafene, relativamente alla maggior parte dei metalli. Il cromo esavalente rimane il punto di riferimento della protezione dal processo corrosivo per i metalli. La mancanza di alternative valide, di provata efficacia nel fornire una protezione adeguata in applicazioni critiche per la sicurezza come quelle in campo aerospaziale indica che i composti Cr(VI) sono stati autorizzati per l'uso continuativo, al di là delle date di scadenza stabilite da ECHA; tutto questo nonostante la prova decisiva della minaccia che rappresentano per la salute dell'uomo e per la tutela dell'ambiente.

RICONOSCIMENTI

Questa relazione è parte integrante di un progetto di ricerca in corso, supportato da Pera International, per la ricerca dei rivestimenti esenti da cromato destinati ad applicazioni nei settori aerospaziale e della difesa.