

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência do tratamento com moléculas auto-organizáveis no comportamento de corrosão da liga de alumínio 1050

Margarida Szurkalo¹, Sérgio Luiz de Assis², Isolda Costa³

Abstract

Self Assembling Molecules are low solubility compounds able to modify surface properties of metallic substrates by forming Self Assembling Monolayers (SAM). These molecules increase the corrosion resistance of the surface and promote good adherence between organic coatings and the substrate. Due to this, they have been considered as alternative to the chromating process in the preparation of aluminium alloys surface for coating. This work investigates the influence of the surface treatment in SAM containing solution on the corrosion resistance of the 1050 aluminium alloy. The corrosion resistance of the 1050 aluminium alloy either treated or without SAM treatment was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarisation curves in sodium sulphate solution at room temperature. Chromated samples were also tested and their results compared with that of SAM-treated ones. The results indicated a significant corrosion resistance improvement on the SAM-treated samples relatively to samples without treatment, but the corrosion resistance of the first type of samples was considerably lower than the chromated ones.

Resumo

Moléculas auto-organizáveis são compostos de baixa solubilidade capazes de alterar as propriedades superficiais de substratos metálicos pela formação de camadas auto-organizadas. Essas moléculas aumentam a resistência à corrosão e promovem uma boa aderência entre revestimentos orgânicos e o substrato. Em razão disso, elas têm sido consideradas como uma alternativa ao tratamento de cromatização na preparação da superfície de ligas de alumínio para revestimento. Esse trabalho investiga a influência do tratamento da superfície em solução com moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga de alumínio 1050. A resistência à corrosão dessa liga, seja com a superfície tratada ou sem tratamento com moléculas auto-organizáveis foi avaliada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização em solução de sulfato de sódio, à temperatura ambiente. Amostras cromatizadas foram também ensaiadas nas mesmas condições que as amostras tratadas com moléculas auto-organizáveis, e os resultados foram comparados. Os resultados obtidos indicaram aumento na resistência à corrosão das amostras tratadas com as moléculas auto-organizáveis em relação às amostras sem tratamento, mas a resistência à corrosão das primeiras foi bem inferior à das amostras cromatizadas.

Palavras-chave: corrosão, ligas de alumínio, liga 1050, EIE, polarização anódica.

¹ Aluna de Mestrado, Química – IPEN/CNEN

² Ph.D., Engenheiro Químico – IPEN/CNEN

³ Ph.D., Engenheira Química – IPEN/CNEN

Introdução

O alumínio é um metal com boa resistência à corrosão proporcionada por um filme de óxido que se forma naturalmente em sua superfície. Entretanto, para uso industrial, este filme não oferece longa proteção, exigindo a utilização de proteção adicional, que normalmente é fornecida por revestimentos orgânicos [1]. O bom desempenho desse tipo de revestimento é função da aderência entre o revestimento orgânico e o substrato, o que na maioria das aplicações é promovida por camada de conversão de cromato [2]. Essa camada de cromato, produzida por tratamento químico em banhos contendo cromo VI, tem sido muito utilizada, pois além de apresentar baixo custo, facilidade de aplicação e de controle, tem grande eficiência na proteção contra a corrosão [2,3]. Todavia, em virtude de restrições ambientais, o processo de cromatização necessita ser substituído por processos ambientalmente amigáveis e que sejam ao mesmo tempo efetivos para a proteção contra corrosão [3,4]. Várias alternativas têm sido testadas de forma a substituir tais revestimentos, e o uso de moléculas auto-organizáveis está entre estas [5]. Moléculas auto-organizáveis (Self Assembling Molecules - SAM) são agregados moleculares organizados que se formam espontaneamente por adsorção, com afinidade específica por um substrato [6,7]. A aplicação de SAM em liga metálicas, todavia, ainda é relativamente nova. Trabalhos pioneiros relatam estudos com substratos relativamente homogêneos, tais como ouro e alumínio [3]. Mais recentemente, estudos sobre o uso de SAM como protetor contra a corrosão do ferro, do cobre e do alumínio têm sido publicados, entretanto em cada um desses casos, substratos metálicos relativamente puros (> 99,9%) foram usados [3,4]. No caso do tratamento da superfície do alumínio e suas ligas, os compostos fosfonados têm se mostrado bastante efetivos, pois adsorvem espontaneamente na superfície, formando uma camada ordenada, aderente e hidrofóbica e com resistência à corrosão que se aproxima da das ligas cromatizadas [5]. Adicionalmente, moléculas à base de difosfonados possuem a vantagem de gerar uma forte interação com o metal (ou seu óxido), e quanto mais compacta for a camada, maior o poder de inibição da reação de redução do oxigênio, e maior a estabilidade frente aos produtos gerados por esta reação [5].

Neste estudo foi investigado o efeito do tratamento da superfície da liga de alumínio 1050, por imersão em solução com SAM, na sua resistência à corrosão em meio de sulfato de sódio utilizando ensaios eletroquímicos. O objetivo foi avaliar a potencialidade do tratamento adotado para substituição da cromatização no tratamento da superfície de ligas de alumínio. Os resultados obtidos foram comparados com resultados da mesma liga cromatizada comercialmente.

Materiais e Métodos

Eletrodos de liga de alumínio comercialmente pura (liga 1050), cuja composição química é mostrada na Tabela 1, foram preparados por lixamento com papel de carbo de silício de #600 até #1200, seguido por lavagem com água deionizada, desengraxe com álcool etílico em banho ultrassônico e secagem com ar aquecido. O tratamento da superfície com SAM consistiu na imersão da liga em solução com 90 ppm de alcanodisfosfonado a 30 °C durante 30 minutos. A cromatização das amostras foi realizada comercialmente. Ensaios eletroquímicos foram realizados em solução 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado para 4 com solução tampão de biftalato de potássio (C₈H₅O₄K) e NaOH. Após a preparação da superfície, os eletrodos de trabalho foram imersos no eletrólito e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados a cada 2 horas. Ao final de 22 horas a amostra foi polarizada anodicamente. Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, com célula eletroquímica com capacidade de 200 mL, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de sulfato de mercúrio. Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto, na faixa de 10 kHz a 10 mHz com uma amplitude de

perturbação de 10 mV e com uma taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década, utilizando um analisador de respostas em frequências, Solartron SI-1255, acoplado a potenciostato EG&G273A. Curvas de polarização anódicas foram obtidas do potencial de circuito aberto (PCA) até 2,5 V com uma taxa de varredura de 1 mV/s, utilizando potenciostato EG&G273A. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata.

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio (% massa).

Fe	Cu	Mg	Mn	Si	Sn *	Zn *
0,339	0,009	0,037	0,011	0,177	< 0,183	57,58

Obs. (*) - resultados em ppm.

Resultados e discussão

Na Figura 1 são apresentados os diagramas de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio tratada com SAM em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio. Análise dos diagramas de ângulo de fase mostra a presença de três constantes de tempo. Nota-se nesses diagramas aumento de impedância até 6 horas de imersão, seguido por estabilização até 22 horas de ensaio. É importante destacar que esses diagramas foram obtidos no PCA, que para 2 horas de imersão na solução de ensaio apresentava valor de -1058 mV e, após 22 horas, de -1032 mV , portanto mostrando-se estável no período em que os ensaios foram realizados.

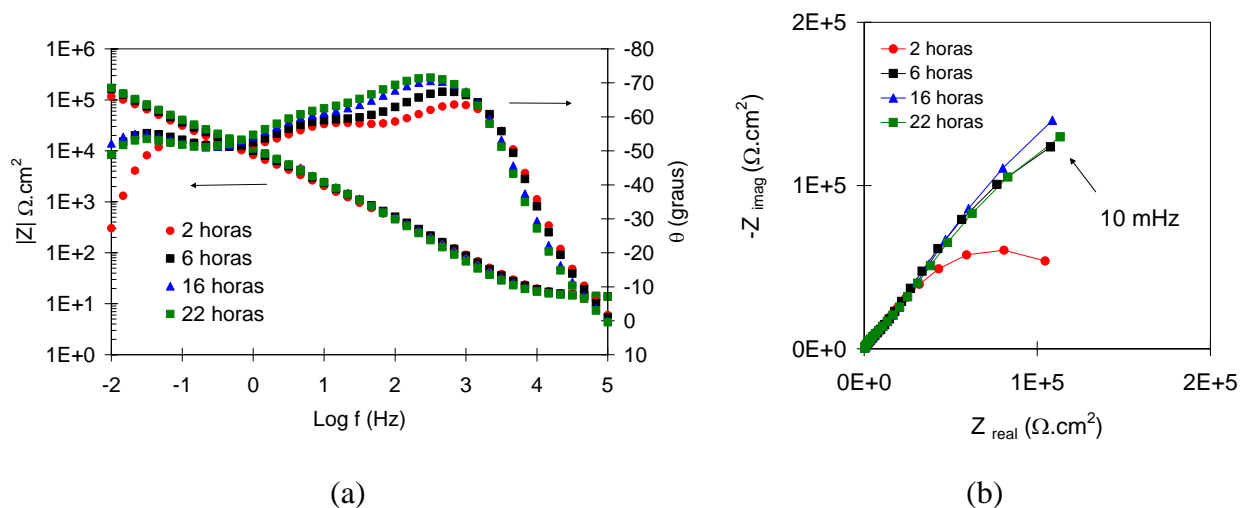


Figura 1. Evolução dos diagramas de impedância da liga de alumínio (1050) tratada com SAM com o tempo de imersão em solução $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH=4. Diagramas de (a) Bode e (b) Nyquist.

Nas Figuras 2 e 3 são mostrados, respectivamente, os diagramas de Bode e Nyquist obtidos com amostras da liga 1050 sem tratamento, tratada com SAM e cromatizada, após 22 horas de imersão na solução de ensaio. Os resultados obtidos com a amostra sem tratamento sugerem a existência de duas constantes de tempo, as quais estariam relacionadas aos poros da camada de óxido e aos fenômenos interfaciais. Em concordância com resultados obtidos por Campestrini *et al.* [8], o diagrama de ângulo de fase obtido para a amostra cromatizada evidencia também a presença de duas constantes de tempo relacionadas ao revestimento de cromato e aos processos eletroquímicos interfaciais. Todavia, segundo esses autores, os ajustes dos diagramas com

circuito equivalente revelaram que esse sistema é mais complexo e contém pelo menos três constantes de tempo. Na interpretação física do circuito equivalente, Campestrini *et. al.* [8] consideraram que o filme de cromato é constituído por duas camadas, sendo uma porosa, posicionada na parte externa e que contém pequenos poros e fissuras, e outra camada, denominada barreira, menos espessa e mais densa e que está localizada na interface entre a camada porosa e o substrato de alumínio. Segundo os autores, a morfologia da estrutura do filme de cromato foi confirmada utilizando microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos com a amostra tratada com SAM sugerem a existência de três constantes de tempo, as quais podem estar relacionadas aos processos interfaciais, ao óxido e às moléculas auto organizadas adsorvidas no filme óxido.

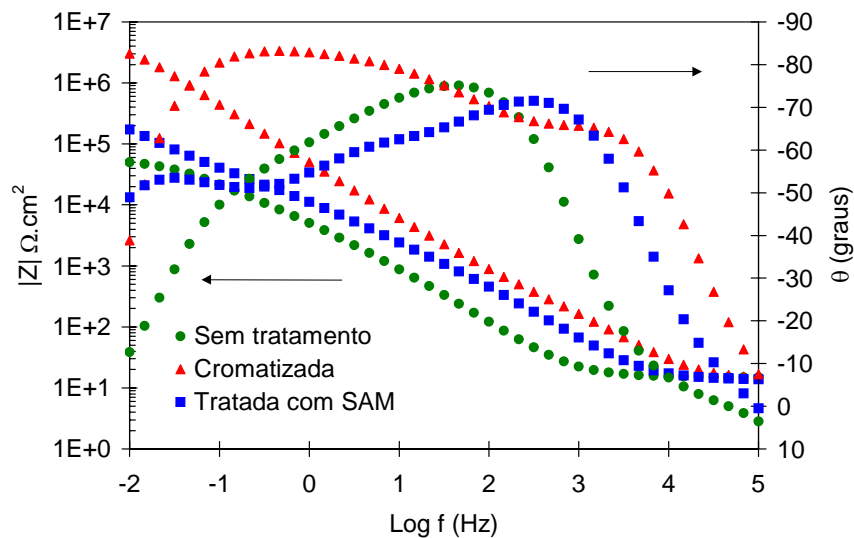


Figura 2. Diagramas de Bode obtidos para amostras de alumínio 1050 nas condições sem tratamento, tratada com SAM ou com revestimento de conversão de cromato, após 22 horas de imersão em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

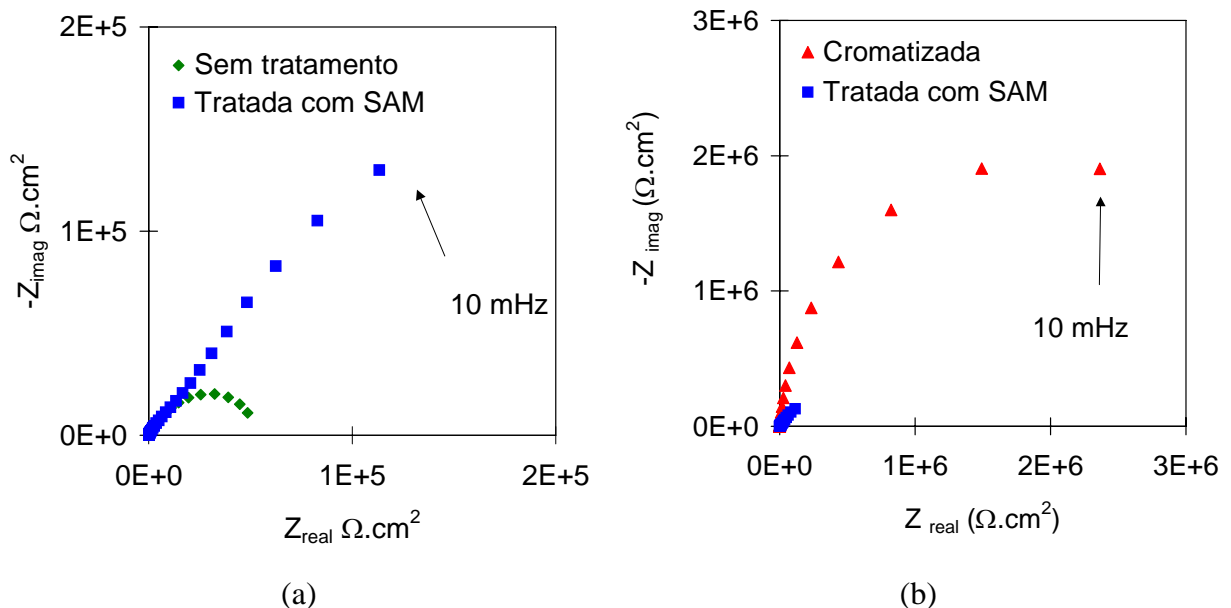


Figura 3. Diagramas de Bode para 22 h de imersão de alumínio 1050 em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . (a) Sem tratamento e tratada com SAM e (b) Tratada com SAM e com revestimento de conversão de cromato.

Os diagramas de Nyquist (Fig. 3a e 3b) revelaram que o tratamento com SAM provocou um aumento significativo na impedância da liga de alumínio, todavia, esse aumento foi bem inferior ao produzido pela camada de conversão de cromato.

Na Figura 4 são apresentadas curvas de polarização anódicas obtidas para amostras da liga de alumínio sem qualquer tratamento, tratada com SAM e com revestimento de cromato. O formato das curvas das amostras sem tratamento e tratada com SAM foi bem similar indicando que o efeito do tratamento da liga de alumínio foi basicamente na redução da corrente anódica pela cobertura do substrato pelas moléculas adsorvidas, sem alterar o mecanismo de ataque do substrato, o que corrobora os resultados de EIE. De fato, os diagramas de Bode indicam o retardamento dos processos interfaciais nas amostras tratadas com SAM em comparação às amostras sem tratamento.

A curva de polarização da amostra cromatizada apresenta formato bem diferente das demais amostras com a indicação da presença de uma camada superficial bem mais resistente e protetora do que sobre os demais tipos de amostras. O aumento de corrente que ocorre em potenciais de cerca de 100 mV sugere a quebra desta camada, mas este aumento é seguido por diminuição da corrente seguida por sua estabilização, que pode ser causada pela liberação de íons de cromo nos poros da camada de cromato e que atuam como inibidores de corrosão, e resultariam no estabelecimento de uma nova região de passividade, com valores de densidade de corrente da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para as amostras cromatizadas, a densidade de corrente foi muito menor do que para os demais tipos de amostras ensaiadas, em toda a faixa de polarização adotada. No potencial de polarização de 2,5 V, os valores de densidade de corrente medidos foram $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para as amostras cromatizada, tratada com SAM e sem tratamento, respectivamente. Estes resultados mostram que mesmo a elevadas sobretensões a camada de SAM continua a oferecer proteção ao substrato, apesar de esta ser inferior à promovida pela camada de cromato.

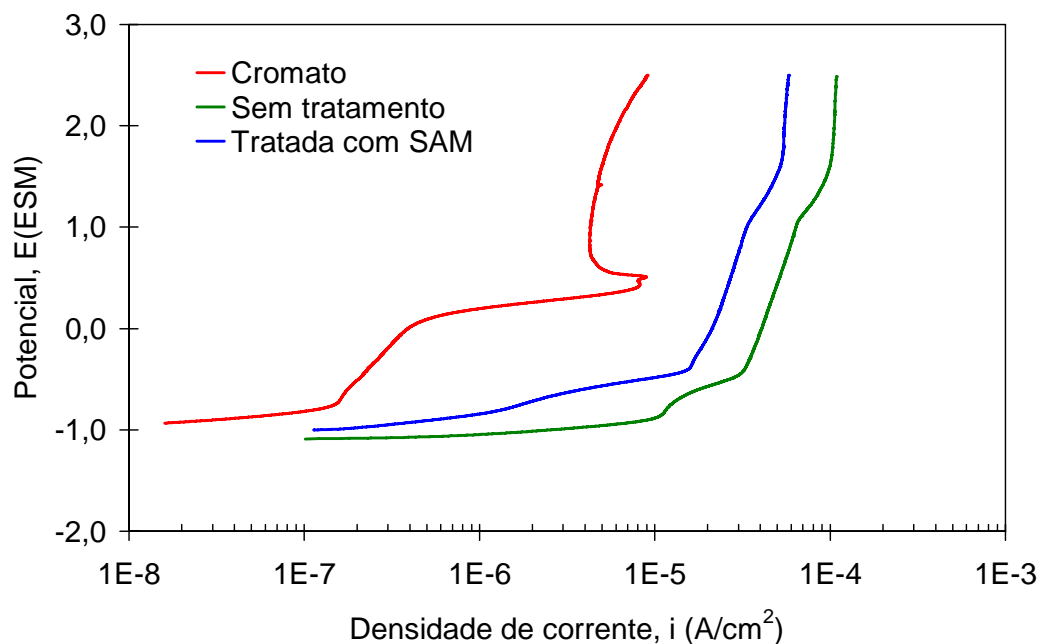


Figura 4. Curvas de polarização anódicas obtidas após 22 horas de imersão de amostras de alumínio 1050 em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com sem qualquer tratamento. Taxa de varredura $1\text{mV}/\text{s}$

Conclusões

Os resultados mostraram que o tratamento da superfície da liga com SAM aumenta sua resistência à corrosão, mas esta ainda é inferior à da liga cromatizada. A proteção conferida pela camada de SAM persiste mesmo para altos potenciais de polarização anódica. É necessário, todavia, que se avalie o comportamento da liga de alumínio tratada com SAM e com revestimento orgânico para que se chegue a uma conclusão sobre a viabilidade da substituição do tratamento de cromato pelo tratamento com SAM.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Surtec por realizar a cromatização da liga de alumínio usada neste trabalho.

Referências bibliográficas

1. REIS, F.M.; DE MELO, H.G.; COSTA, I.; EIS investigation on Al5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer; *Electrochimica Acta* 51 (2006), 1780-1788.
2. CABRAL, A.M.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S.; A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions composition of the films formed; *Progress in Organic Coatings*, 54 (2005), 322-331.
3. WANG, D., NI, Y.; HUO, Q.; TALLMAN, D.E.; Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminium 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study; *Thin Solid Films*, 471 (2005), 177-185.
4. HINTZE, P.E.; CALLE, L.M.; Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminium 2024-T3, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 176-1766.
5. MAEGE, I.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; ADLER, H-J. P.; BRAM, C.; STRATMANN, M.; Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface, *Progress in Organic Coatings*, 34 (1998), 1-12.
6. ULMAN, A.; Wetting studies of molecularly engineered surfaces, *Thin Solid Films*, 273 (1996), 48-53.
7. SCHREIBER, F.; Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65 (2000), 151-256.
8. CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E.P.M.; DE WIT, J.H.W.; Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation; *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 2631-2647.