

INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 1050 TRATADA COM MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

M. Szurkalo, S.L. Assis, E.P. Banzeck, I. Costa.

IPEN/CNEN-SP – Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, Brasil

E-mail: slassis@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho estuda-se a influência do tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM) no comportamento de corrosão da liga de alumínio 1050. Amostras com e sem tratamento foram submetidas a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização anódica em solução de sulfato de sódio tamponada em pH 4. Diagramas de impedância obtidos com tempos de imersão crescentes foram ajustados utilizando dois circuitos elétricos equivalentes. O primeiro, com duas constantes de tempo, foi usado para simular os resultados obtidos com amostras sem tratamento, enquanto que para as amostras tratadas, um segundo circuito, com três constantes de tempo, mostrou-se mais apropriado. Amostras tratadas com SAM apresentaram maiores impedâncias, menores densidades de corrente de corrosão e potencial de corrosão mais nobre do que as amostras não tratadas, indicando que o tratamento com SAM melhora a resistência à corrosão.

Palavras-chave: CMC, EIS, moléculas auto organizáveis.

INTRODUÇÃO

Moléculas auto-organizáveis são compostos químicos de baixa solubilidade que pertencem à classe dos surfactantes, as quais adsorvem espontaneamente em substratos específicos e formam uma monocamada altamente organizada de estrutura molecular estável ^(1,2). A formação da monocamada ocorre pela simples imersão do substrato em uma solução dessas moléculas ^(3,4) e essa camada tem a

capacidade de alterar as propriedades físico-químicas da superfície ⁽¹⁻⁴⁾ As moléculas auto-organizáveis têm sido investigadas por suas propriedades de proteção à corrosão ⁽⁵⁾ e, de acordo com alguns autores ⁽³⁾, são potenciais substitutos de pré-tratamentos ambientalmente agressivos.

Tratamentos com moléculas auto-organizáveis podem ser utilizados para promover a aderência de revestimentos orgânicos e formar uma camada compacta e homogênea. Por essa razão, elas devem apresentar uma boa estabilidade na interface metal/revestimento, além de atuar como inibidor da reação de redução de oxigênio ⁽¹⁾. Estas monocamadas auto-organizadas usualmente são formadas de moléculas de hidrocarbonetos que atuam como uma barreira prevenindo a permeação de eletrólito para o substrato metálico, melhorando assim a resistência à corrosão de substratos metálicos ⁽⁶⁾.

Uma das primeiras tentativas de aplicar moléculas auto-organizáveis foi realizada utilizando alcanotiol em ferro e cobre ⁽³⁾. A eficiência de moléculas auto-organizáveis como inibidor de corrosão está associada ao grupo funcional da cadeia carbônica e também a habilidade das moléculas surfactantes adsorverem na superfície metálica ⁽⁷⁾ e com isso reduzirem a tensão superficial formando ambientes organizados. Acredita-se que isso aconteça em um determinado valor de concentração, o qual é chamado concentração micelar crítica (CMC) ^(8,9). A CMC é o valor mínimo de surfactante necessário para formar micelas. Micelas são agregados moleculares que contêm regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que se associam espontaneamente em solução aquosa formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. Quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. A formação de micelas é acompanhada por mudanças nas propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial e capacidade para solubilização de solutos ⁽⁸⁾.

Neste estudo, ensaios eletroquímicos foram utilizados para avaliar o efeito de pré-tratamentos em solução de moléculas auto-organizáveis (alcano difosfonados) com concentração micelar crítica (CMC) no comportamento de resistência à corrosão da liga de alumínio 1050.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Preparação das amostras da liga de alumínio

Amostras da liga de alumínio 1050, cuja composição é mostrada na Tabela 1, foram lixadas sequencialmente com lixas # 600 e #1200, lavadas com água deionizada, desengraxadas com etanol em um banho ultrasônico e secadas com ar levemente aquecido. O tratamento da superfície da liga de alumínio consistiu em imersão dessas amostras por 30 minutos em solução de SAM (alcano difosfonado) em concentração de 90 ppm. Essa concentração é a CMC que foi determinada por medidas de condutividade.

Tabela 1. Composição química % (massa) da liga de alumínio 1050.

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

(*) – concentração em ppm.

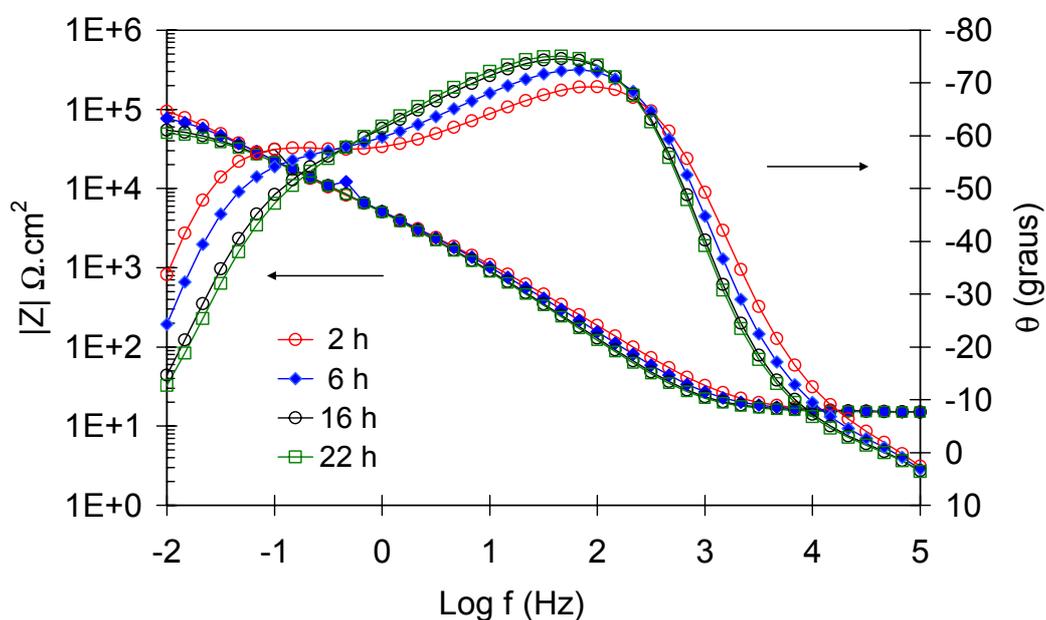
2. Ensaio Eletroquímico

Ensaio eletroquímico foram realizados em solução 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, com pH ajustado para 4 com solução tampão de biftalato de potássio (KC₈H₅O₄) 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 mercurioso (ESM). Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto (PCA), na faixa de 10 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e com uma taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década, utilizando um analisador de respostas em freqüências, Solartron SI-1255, acoplado a potenciostato EG&G273A. Os diagramas experimentais de impedância foram ajustados utilizando o software Zview. Curvas de polarização anódica foram obtidas do potencial de circuito aberto até 2,5 V vs. ESM com uma taxa de varredura de 1 mV/s, utilizando potenciostato EG&G273A.

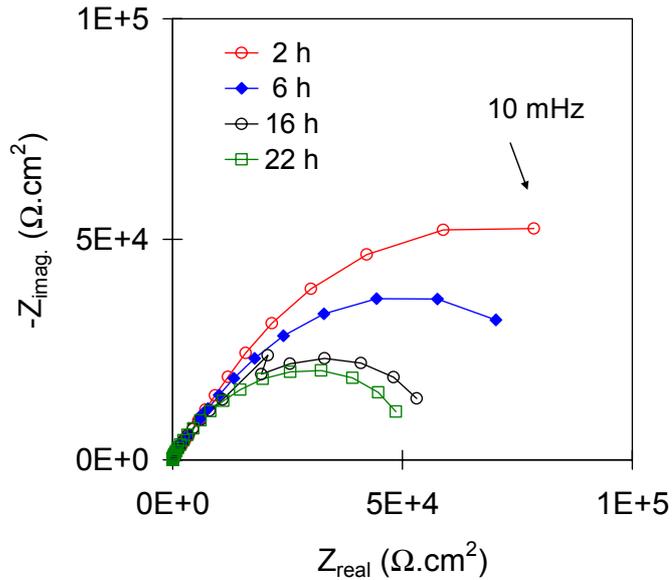
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio sem e com tratamento superficial com SAM em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 tamponada em $\text{pH}=4$ com biftalato de potássio e solução de NaOH . Esses diagramas foram obtidos seqüencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Os diagramas de Nyquist para a amostra sem tratamento aparentemente são formados por apenas um arco capacitivo cujo diâmetro diminui com o tempo de imersão, entretanto, os diagramas de ângulo de fase, Figura 1(a) revelam nitidamente a existência de duas constantes de tempo, sendo uma na região de média frequência (MF) e outra na região de baixa frequência (BF). Essas duas constantes de tempo são atribuídas ao caráter duplex do filme de óxido de alumínio⁽¹⁰⁾. Com o tempo de imersão ocorre a diminuição do ângulo de fase na região BF, em razão da deterioração das características protetoras do óxido superficial.



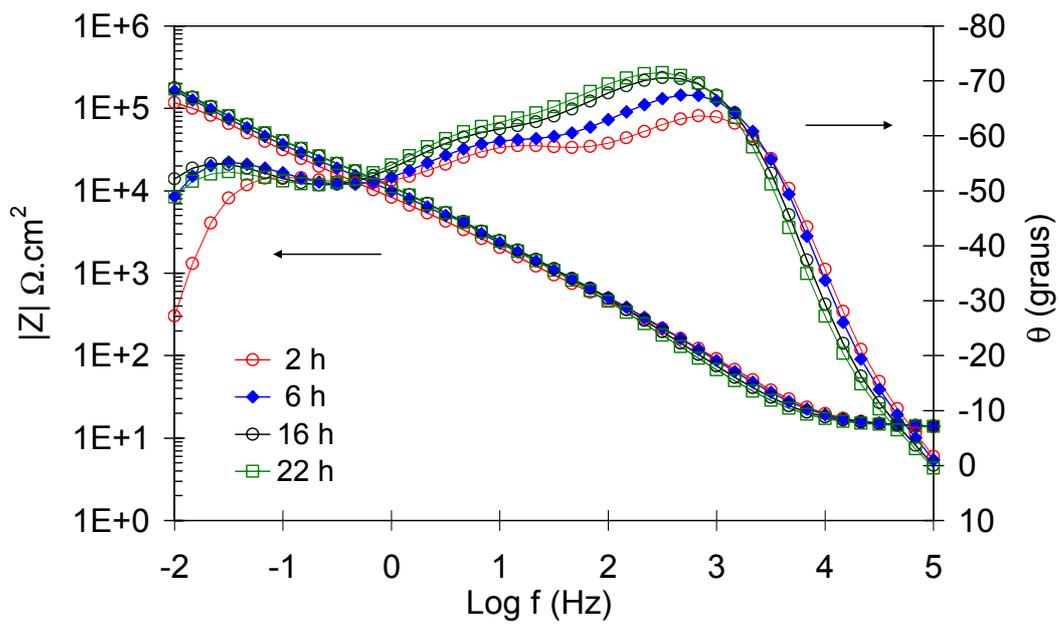
(a)



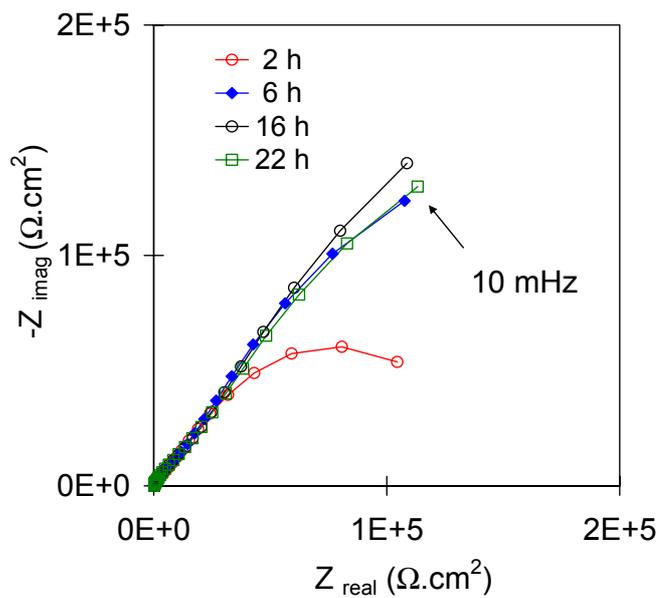
(b)

Figura 1. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão em solução 0,5 M Na_2SO_4 , pH=4: (a) Bode ângulo de fase e (b) Diagramas de Nyquist.

A análise dos diagramas de ângulo de fase da amostra tratada com SAM, Figura 2(a) mostra a presença de três constantes de tempo. A constante de tempo que aparece em AF está associada à presença da camada de SAM adsorvida na superfície da amostra. As outras duas constantes são relacionadas ao óxido de caráter dúplex, composto por uma camada externa associada à constante de tempo a MF, e uma camada interna, relacionada com a constante de tempo a BF. Nota-se nesses diagramas um aumento de impedância até 16 horas de imersão, seguido por estabilização até 22 horas de ensaio, de fato, a camada de SAM adsorvida na superfície do óxido melhora as características protetoras do filme óxido o que reflete no aumento da impedância a baixas frequências. O aumento do ângulo de fase em AF e deslocamento do pico para menores frequências bem como o aumento da impedância até 16 horas de imersão, além de aumento dos ângulos de fase a BF indicam melhoria da proteção da camada de SAM. Este comportamento foi seguido por estabilização do comportamento eletroquímico entre 16 e 22 horas de ensaio. É importante destacar que esses diagramas foram obtidos no PCA, o qual apresentava um valor de -1060 mV após 2 horas de imersão e de -1030 mV, após 22 horas, portanto mostrando um leve deslocamento para valores mais nobres no período em que os ensaios foram realizados.



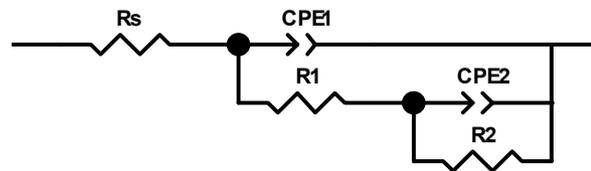
(a)



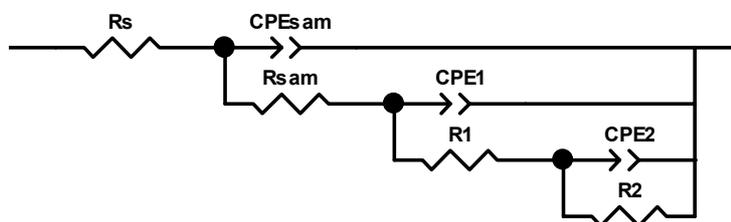
(b)

Figure 2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 tratada com SAM em função do tempo de exposição em solução 0,5 M Na_2SO_4 , pH=4. Diagramas de (a) ângulo de fase de Bode e (b) de Nyquist.

Os diagramas de impedância foram interpretados usando o software Zview e os circuitos elétricos equivalentes mostrados na Figura 3. Para os diagramas obtidos com amostras sem tratamento utilizou-se o circuito da Figura 3(a), enquanto o circuito da Figura 3(b) foi utilizado para ajustar os diagramas das amostras tratadas com SAM.



(a)



(b)

Figura 3. Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga de alumínio 1050 após 22 h de imersão em solução 0,5 M Na₂SO₄, pH=4: (a) sem tratamento (b) tratada com SAM.

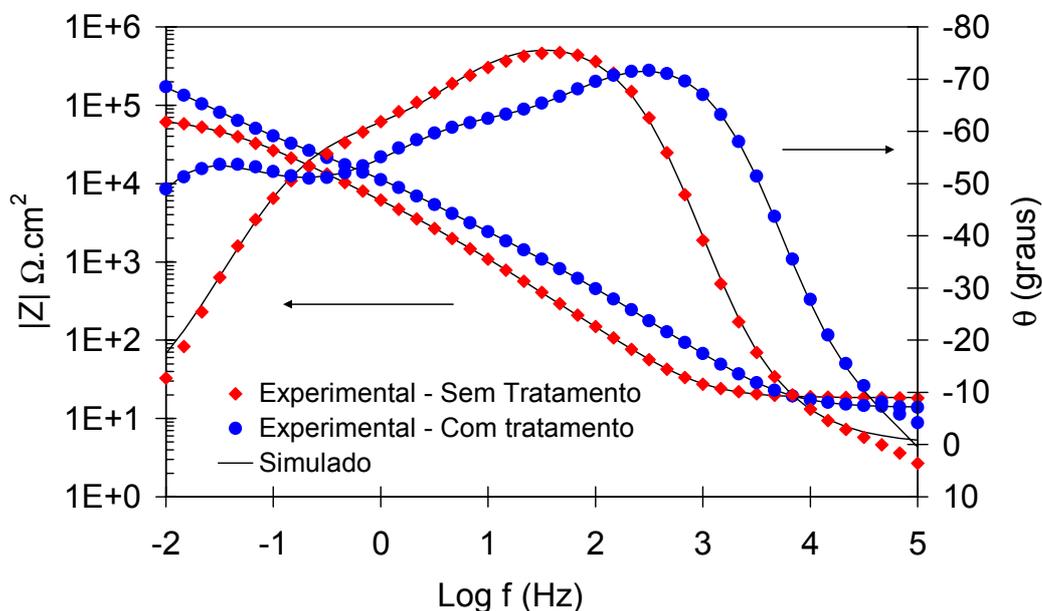
No circuito da Figura 3(a) R_s é a resistência do eletrólito. Os elementos R_1 e CPE_1 , associados à constante de tempo a MF, representam a camada externa do filme de óxido, enquanto que R_2 e CPE_2 representam a camada interna de óxido, que por sua vez é associada a constante de tempo em BF.

O circuito da Figura 3(b), que contém três constantes de tempo, os elementos CPE_{SAM} e R_{SAM} que aparecem em AF estão associados à camada de SAM adsorvida não filme de óxido, enquanto as outras duas constantes que aparecem em MF e BF são associadas ao caráter duplex do filme de óxido.

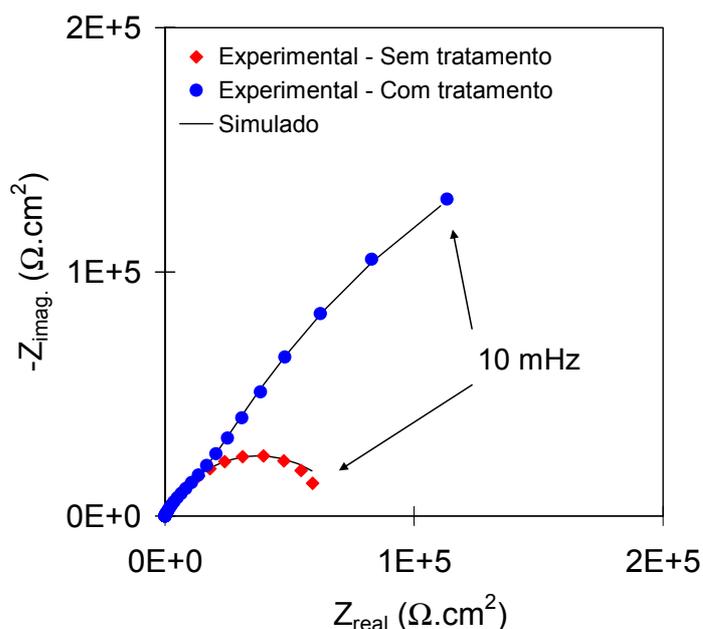
O circuito da Figura 3(b) foi utilizado por outros autores ^(11,12) para interpretar diagramas de impedância obtidos com as ligas de alumínio 1050 e AA 2024-T3 revestidas com silano. Todavia, para esses autores a constante de tempo que descreve o comportamento do sistema em AF está associada à presença do filme de silano enquanto que a constante a MF foi relacionada, por eles, à presença de

uma camada intermediária entre a camada externa e o substrato, e a constante em BF foi associada com a oxidação do substrato.

Nas Figuras 4(a) e 4(b) são mostrados os diagramas de impedância experimentais obtidos no presente trabalho para a liga de alumínio 1050 sem e com tratamento com SAM após 22 h de imersão em solução 0,5 M Na_2SO_4 e os resultantes de ajuste ao circuito equivalente proposto. No limite de BF a impedância da amostra tratada com SAM é cerca de 3 vezes maior do que a da amostra sem tratamento e os ângulos de fase da amostra tratada são sensivelmente maiores nesta faixa de frequências. Os valores dos componentes dos circuitos equivalentes propostos obtidos com ajuste dos dados experimentais aos circuitos equivalentes propostos são mostrados na Tabela 2. A amostra tratada com SAM apresenta valores de resistências, tanto da camada externa quanto da camada interna do óxido, cerca de 10 vezes maior do que a amostra sem tratamento, o que foi causado pela adsorção da camada de SAM sobre esta camada. Além disso, menores valores de capacitância para ambas as camadas de óxido duplex, foram associados às amostras tratadas, o que representa a existência de uma barreira mais eficiente à permeação de umidade e espécies que favorecem os processos eletroquímicos.



(a)



(b)

Figure 4. Diagramas experimentais e simulados obtidos para a liga de alumínio 1050 com e sem tratamento com SAM após 22 h de imersão em solução 0,5 M Na₂SO₄, pH=4. Diagramas de (a) ângulo de fase de Bode (b) e de Nyquist.

Tabela 2. Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes da Fig. 3 aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem e com tratamento com SAM após 22 horas de imersão em solução 0,5 M Na₂SO₄, pH=4. O erro associado a cada componente foi fornecido pelo software Zview.

Elemento do Circuito	Circuito da Figura 3(a)		Circuito da Figura 3(b)	
	valor	erro (%)	valor	erro (%)
R _s [Ω.cm ²]	15,23	0,56	13,87	0,54
CPE _{SAM} [μFcm ⁻² s ^(α-1)]	-	-	6,27	3,07
α _{SAM}	-	-	0,8944	0,3959
R _{SAM} [KΩ.cm ²]	-	-	1,81	6,71
CPE ₁ [μF cm ⁻² s ^(α-1)]	25,21	1,83	1,61	1,83
α ₁	0,9035	0,2969	0,6468	
R ₁ [KΩ.cm ²]	5,55	7,16	50,32	5,76
CPE ₂ [μF cm ⁻² s ^(α-1)]	36,00	1,77	20,91	3,30
α ₂	0,6964	1,7266	0,7914	2,664
R ₂ [KΩ.cm ²]	53,51	2,11	569,83	8,5
χ ²	6,60E-4		4,29E-4	

As curvas de polarização anódica obtidas para amostras da liga de alumínio sem tratamento e tratada com SAM, apresentadas na Figura 5, mostram valores muito baixos e típicos de material passivo no potencial de circuito aberto. Valores menores de corrente foram associados às amostras tratadas com moléculas auto-organizáveis. O formato das duas curvas é bastante similar indicando que o efeito do tratamento foi basicamente na redução da corrente anódica em razão da cobertura do substrato pelas moléculas adsorvidas, sem alterar o comportamento eletroquímico da liga, o que corrobora os resultados de EIE. De fato, os diagramas de Bode indicam a melhoria das características protetoras do filme óxido superficial nas amostras tratadas com SAM em comparação às amostras sem tratamento. Os menores valores de corrente persistem durante toda a faixa de polarização até 2,5 V, sugerindo que mesmo a elevadas sobretensões a camada de SAM continua a oferecer proteção ao substrato.

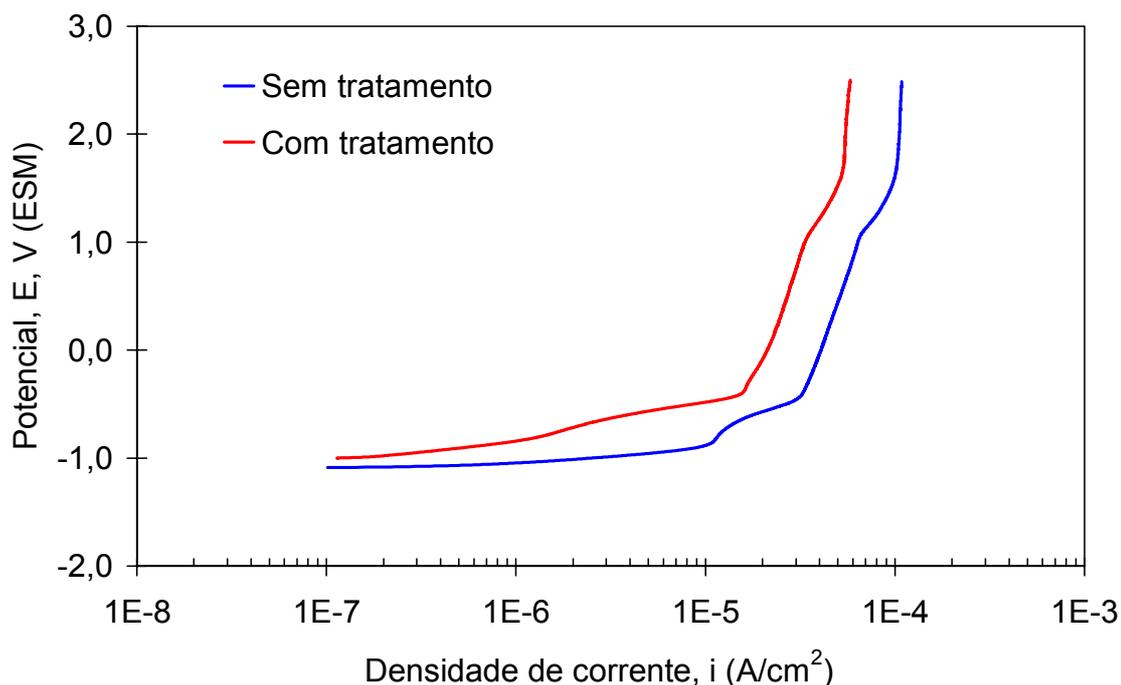


Figura 5. Curvas de polarização anódica obtidas para a liga de alumínio 1050, sem e com tratamento em solução com SAM, após 22 horas de imersão em solução 0,5 M Na₂SO₄, pH=4. Taxa de varredura 1mV/s.

CONCLUSÕES

Os resultados eletroquímicos mostraram que o tratamento com SAM aumenta as características protetoras do filme de óxido superficial formado sobre a liga de alumínio 1050 e essa proteção persiste mesmo para elevados valores de polarização anódica. O tratamento com SAM apresentou boa capacidade de proteção e estabilidade mesmo após 22 horas de imersão no eletrólito, mostrando que a camada adsorvida é estável conferindo proteção por períodos prolongados.

REFERÊNCIAS

1. REIS, F.M.; DE MELO, H.G.; COSTA, I.; EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1780-1788, 2006.
2. ALAGTA, A.; FELHÖSI, I.; BERTOTI, KÁLMÁN, E.; Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, v. 50, p.1644-1649, 2008.
3. FELHÖSI, I.; TELEGDI, J.; PÁLINKAS, G.; KÁLMÁN, E.; Kinetics of self-assembled layer formation on iron, *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2335-2340, 2002.
4. KÁLMÁN, E.; Trends in corrosion research, *Electrochimica Acta*, v.46, p.3607-3609, 2001.
5. HINTZE, P.E.; CALLE, L.M.; Electrochemical properties corrosion protection of organosilane self assembled monolayers on aluminum 2024-T3, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1761-1766, 2006.
6. WANG, D.; NI, Y.; HUO, Q.; Tallman, D.E.; Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2014-T3 substrates and their corrosion resistance study, *Thin Solid Film*, v. 471, p.177-185, 2005.
7. FREE, M.L.; WANG, W.; RYU, D.Y.; Prediction of corrosion inhibition using surfactants, *Corrosion*, v.60, n. 9, p. 837-844, 2004.
8. MANIASSO, N.; Ambientes micelares em química analítica, *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
9. MORAES, S.L.; REZENDE, M.O.O.; Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia, *Química Nova*, v. 27, n. 5 701-705, 2004.

10. BALTAT-BAZIA, A.; CELATI, N.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.; WIART, R.; Electrochemical Impedance Spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminum, *Materials Science Forum*, v, 111-112, p. 359-368, 1992.
11. PALOMINO, L.M.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I.V.; MONTEMOR M.F.; DE MELO H.G.; Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, v. 50 p. 1258-1266, 2008.
12. CABRAL, A.M.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S.; A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pr-treated with different silane solutions composition of the films formed, *Progress in Organic Coatings*, v. 54, p. 322-331, 2005.

CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF ALUMINIUM ALLOY 1050 TREATED WITH SELF ASSEMBLING MOLECULES

ABSTRACT

This work reports the influence of the surface treatment with self assembling molecules (SAM) on the corrosion behaviour of the 1050 aluminium alloy. Samples of this alloy, either with or without SAM treatment, were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarisation curves in sodium sulphate buffered solution. Impedance diagrams were obtained for increasing immersion times and the results were fitted using two equivalent electrical circuits (ECC). One of the ECC, with two time constants, was used to simulate the impedance data obtained with samples without surface treatment, while the results obtained with SAM surface treated samples, were adjusted using another ECC, with three time constants that produced better fitting. The SAM treated samples exhibited higher impedances, lower corrosion current density and nobler corrosion potential than the non-treated ones. The results showed that the SAM treatment under the conditions adopted in the present study improves the protection character of the surface oxide film formed on the 1050 aluminium alloy.

Key words: CMC, EIS, self assembling molecules