

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 2024-T3 COM FILME DE MOLÉCULAS AUTO ORGANIZÁVEIS

E.P. Banczek, M. Terada, S.L. Assis, I. Costa
IPEN/CNEN-SP/Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais
Avenida Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, Brazil
e-mail: icosta@ipen.br

RESUMO

Filmes de moléculas auto-organizáveis do grupo dos alcanodifosfonados vêm sendo estudados como potenciais inibidores de corrosão do alumínio e suas ligas. Neste trabalho foi avaliada a proteção contra a corrosão promovida por filmes de moléculas auto-organizáveis formados sobre a liga de alumínio AA 2024-T3. O filme foi obtido pela imersão de amostras da liga em uma solução de 300 mg.L⁻¹ de alcanodifosfonado a 50 °C durante 5 minutos. A caracterização eletroquímica foi realizada por medidas de potencial a circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando como eletrólito uma solução de sulfato de sódio 0,5 mol. L⁻¹ tamponada com solução de biftalato de potássio (0,1 mol.L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,1 mol.L⁻¹). Os resultados mostraram que a camada de SAM proporciona proteção à corrosão da liga de alumínio AA 2024-T3

Palavras-chave: AA 2024-T3, moléculas auto-organizáveis, corrosão.

INTRODUÇÃO

Interações entre molécula e superfície são aspectos freqüentemente estudados na área da moderna ciência de superfície. Estas interações são altamente dependentes da natureza química, e variam de muito fraca, como por exemplo, as observadas em n-alcano adsorvido em ouro ou grafite ⁽¹⁾, até interações suficientemente fortes para quebrar ligações químicas dentro da própria molécula,

como por exemplo, etileno sobre platina ⁽²⁾. Uma das interações molécula-substrato de grande relevância é a organização espontânea de átomos e moléculas sobre superfície em arranjos ordenados, em particular, organização espontânea (*self-assembly*) de moléculas surfactantes adsorvidas na superfície de metais de transição. O interesse por moléculas auto-organizáveis tem crescido rapidamente, e isto se deve a descoberta da capacidade que essas estruturas têm de modificar as propriedades químicas e físicas de superfícies. Estudos desses filmes têm variado do enfoque fundamental, tais como estudos da organização fundamental e química dos sistemas, ao aplicado, nos quais se avalia a utilização química desta estrutura organizada.

O conceito de moléculas organizadas ou estruturas altamente ordenadas não é novo ⁽³⁾; exemplos de ordenamento de átomos e moléculas têm sido mostrados por meio da biologia, da química e da física. No contexto da química de superfície, entretanto, é importante mencionar que moléculas anfífilas, espontaneamente organizadas e reunidas sobre uma superfície metálica, são somente sub-pontos de filmes semi-organizados que têm sido relatados e caracterizados. Moléculas que são anfífilas podem se organizar em uma variedade de interfaces, tais como interfaces líquido-líquido, líquido-ar, líquido-sólido e sólido-ar ⁽⁴⁾.

Camadas auto-organizadas SAM (*Self-Assembled Monolayers*) têm sido descritas por diferentes autores ^(5,6) como agregados moleculares organizados com afinidade específica por superfícies metálicas, interagindo com esta por adsorção.

Historicamente, o primeiro tipo de moléculas auto-organizáveis sobre eletrodos sólidos foi descrito por Sagiv e Maoz *et al.* ⁽⁷⁾, que realizaram a formação de monocamadas organizadas via processo de silanização. Estes autores demonstram que alquiltriclorosilanos sobre superfícies polares, por exemplo, possuindo grupos hidroxilas, conduziam à formação de monocamadas organizadas quimicamente ligadas à superfície. Desde então, a silanização tem sido largamente usada como um meio de modificação de superfícies de eletrodos. Sendo assim, tornou-se comum combinar a abordagem de Sagiv com procedimentos de silanização para montagem de monocamadas organizadas em diferentes superfícies ativadas, como SnO₂ e Al₂O₃ e numerosos estudos têm adotado esta via de modificação ^(8,9).

A utilização de camadas auto-organizadas tem crescido constantemente no decorrer dos últimos anos ^(10,11). Esta técnica para formação de camada auto-organizada utiliza a adsorção irreversível, ordenada, de alcanos funcionalizados

sobre superfícies metálicas. Apesar de uma grande variedade de alcanos funcionalizados e de diferentes superfícies metálicas terem sido examinadas, o grupo mais empregado e mais estudado é, indubitavelmente, o grupo de tióis sobre superfícies de ouro ^(12,13). Mais recentemente, filmes de SAM têm sido utilizados como inibidores dos processos de corrosão ⁽¹⁴⁻¹⁸⁾.

Moléculas auto-organizáveis têm sido avaliadas como potenciais substitutos para processos de cromatização do alumínio e suas ligas ^(18,19). O objetivo desses trabalhos foi o de avaliar se a camada formada pode atuar como inibidor da corrosão, atuando como uma barreira física entre o meio agressivo e a superfície metálica. Em particular, quando a superfície metálica é de alumínio, ou de ligas de alumínio, camadas auto-organizadas, formadas por alcanodifosfonados, ainda não foram intensivamente investigadas. Isto talvez devido ao fato da grande dificuldade em se estabelecer uma condição favorável para a formação destas camadas sobre o óxido desse metal, altamente resistivo. Todavia, sabe-se que os alcanodifosfonados apresentam elevada afinidade pelo óxido de alumínio, mas nem sempre a interação entre o óxido de alumínio e a camada auto-organizada é suficientemente forte para resistir aos produtos das reações de corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A superfície da liga de alumínio AA 2024-T3 investigada neste estudo, com área de 0,7 cm², cuja composição química é apresentada na Tabela 1, foi lixada seqüencialmente com lixas de SiC de #600 e #1200, desengraxada com etanol e água em um sonicador e secada ar aquecido.

Tabela 1. Composição química % (massa) da liga de alumínio AA 2024-T3.

Fe	Cu	Mn	Si	Sn *	Zn *
0,163	4,060	0,626	0,106	< 0,183	195,71

(*) – concentração em ppm

A formação de moléculas auto-organizáveis (SAM) na superfície da liga AA 2024-T3 foi realizada por imersão dos eletrodos em solução aquosa de 300 mg.L⁻¹ de alcanodifosfonado [PO(OH)₂-(CH₂)_n-PO(OH)₂], (Gardobond X 4661), a 50 ±2°C durante 5 minutos.

A caracterização eletroquímica da liga de alumínio em duas condições, não tratada e tratada em solução com SAM, foi realizada em uma solução naturalmente aerada de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH}=4$, ajustado com solução tampão de biftalato de potássio e hidróxido de sódio, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, usando um fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de sulfato mercurioso (ESM). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador de resposta em frequências (Gamry modelo EIS 300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300® e consistiram de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica anódica e medidas do potencial a circuito aberto. Diagramas de impedância foram obtidos 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 10 pontos por década. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas, após ensaios de EIE, com taxa de varredura de 1 mV/s

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta as curvas de variação do potencial a circuito aberto para amostras da liga AA 2024-T3 sem e com tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM), obtidas em solução de Na_2SO_4 , $\text{pH}=4$. Observa-se, para as duas amostras, uma variação do potencial a circuito aberto para valores mais positivos com o tempo de imersão; entretanto, o tempo para estabilização do potencial é maior para amostras com superfície tratada com moléculas auto-organizáveis. A estabilização do potencial para a amostra sem tratamento foi alcançada em 10^4 segundos, enquanto que para a amostra tratada com SAM, um valor de potencial estável foi atingido após cerca de 3×10^4 segundos.

Observa-se que para a amostra de alumínio tratada com SAM, o deslocamento de potencial é maior, atingindo a estabilidade em potenciais mais positivos quando comparados aos potenciais de estabilização da amostra não revestida. A maior variação do potencial para a amostra revestida pode ser explicada pela presença da camada de SAM que forma uma nova interface quando adsorve na superfície da liga AA 2024-T3. Além da adsorção das moléculas, ocorre a organização destas na superfície do substrato, fazendo com que o tempo para estabilização seja maior. Os

resultados da Figura 1 mostram que um estado de estacionariedade do potencial é atingido após 10 horas (36000 s) de imersão da liga no meio de ensaio. Os valores mais nobres de potencial associados ao SAM em relação aos obtidos para a liga de alumínio não tratada, sugerem que a superfície tratada deve apresentar melhores propriedades de proteção à corrosão.

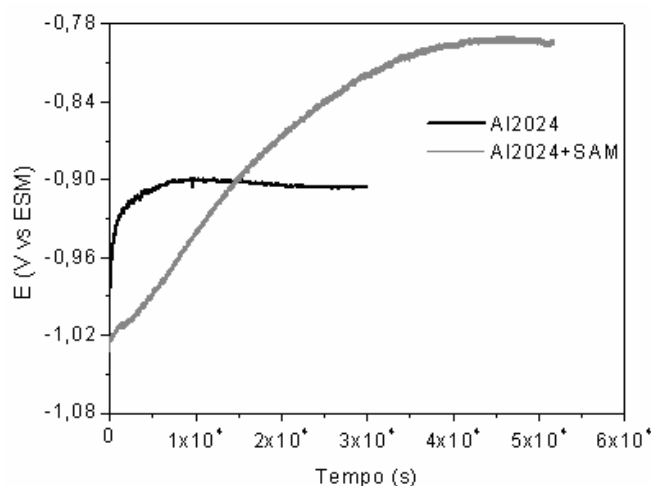


Figura 1. Curvas de variação do potencial a circuito aberto obtidas para a liga de AA 2024-T3, sem e com tratamento em SAM, em função do tempo de imersão em solução de Na₂SO₄ 0,5 molL⁻¹, pH = 4.

Na Figura 2 são apresentados os diagramas de impedância obtidos no meio de ensaio (0,5 mol.L⁻¹ Na₂SO₄) para amostras da liga AA 2024-T3 sem e com o tratamento com moléculas auto-organizáveis. Os diagramas de Nyquist, Fig. 2(b), mostram arcos capacitivos achatados, para as duas amostras, sugerindo uma interação de mais de uma constante de tempo. Os diagramas de ângulo de fase para ambas as amostras, tratada e não tratada, Fig. 2(a), mostram elevados ângulos de fase em uma larga faixa de frequências, devido à interação de múltiplas constantes de tempo, com maior separação entre estas constantes para o caso da amostra tratada. O óxido de alumínio apresenta um caráter dúplex, composto de uma camada interna e compacta e outra externa e porosa ⁽²⁰⁾, cujas constantes de tempo são geralmente identificadas nos ensaios de EIE.

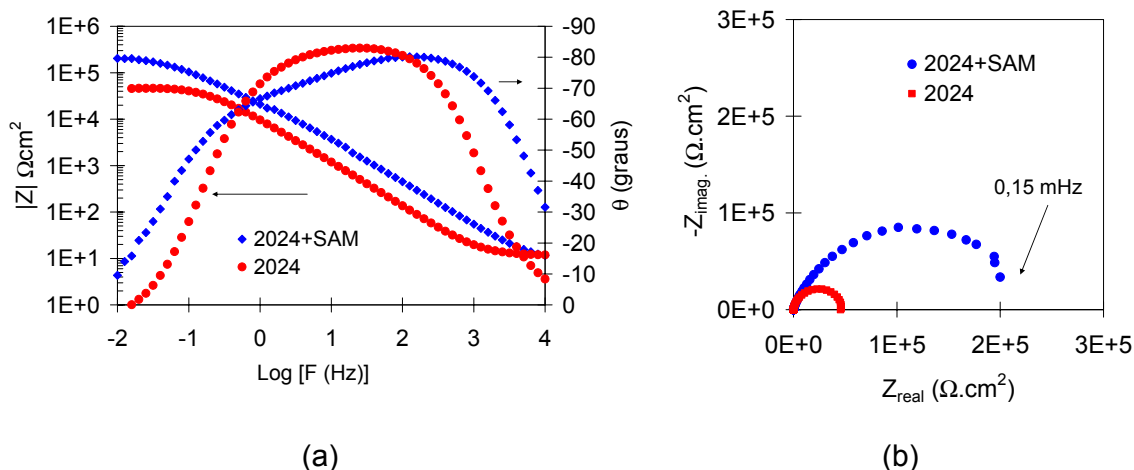


Figura 2. Diagramas de impedância obtidos para lida de alumínio AA 2024-T3 em solução $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=4$ sem e com tratamento com SAM: (a) ângulos de fases de Bode e (b) de Nyquist.

É possível observar nos diagramas da Fig. 2(a) um aumento significativo nos valores de impedância medidos para as amostras de alumínio AA-2024-T3 tratadas com SAM. No limite BF, a impedância da amostra tratada com SAM é cerca de cinco vezes maior do que a impedância da amostra sem tratamento. Para a amostra tratada com SAM, nota-se o deslocamento do pico a MF para maiores frequências, e do pico a BF, para menores valores, devido à formação da camada de SAM, o que indica que houve uma melhoria das propriedades de proteção da camada de óxido com as moléculas de alcanodifosfonado adsorvidas.

Os diagramas experimentais de impedância obtidos com amostras sem e com tratamento de SAM foram ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente da Figura 3 e o software Zview. Esse circuito contém duas constantes de tempo, as quais são atribuídas ao caráter duplex do filme de óxido que se forma na superfície de ligas de alumínio. Nesse circuito, R_s é a resistência do eletrólito, e os elementos R_1 e CPE_1 , associados à constante de tempo a MF, representam a camada externa do filme de óxido, e na amostra tratada, esse filme de óxido contém também a camada de SAM adsorvida. Os elementos, R_2 e CPE_2 , que aparecem em BF, representam a camada interna de óxido, tanto para amostra tratada como para a amostra sem tratamento.

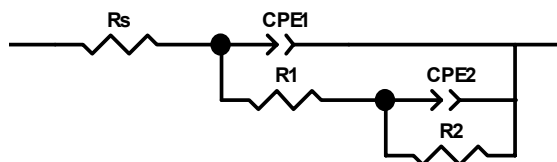


Figura 3. Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais de EIE obtidos com amostra da liga AA 2024-T3 sem e com tratamento com SAM.

O circuito da Figura 3 foi empregado por Palomino *et. al* ⁽²¹⁾ e Cabral *et. al* ⁽²²⁾ para a interpretação de diagramas de EIE obtidos para as ligas de alumínio 1050 e AA 2024-T3 revestidas com silanos.

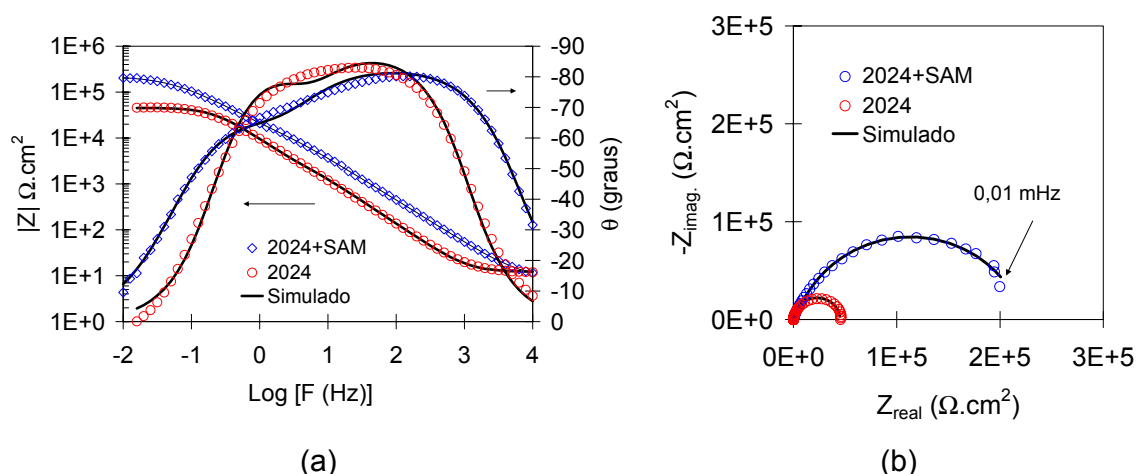


Figura 4. Diagramas experimentais e simulados obtidos para a liga de alumínio AA 2024-T3 com e sem tratamento com SAM em solução $0,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH=4: (a) diagramas de ângulo de fase de Bode (b) e diagramas de Nyquist

Os valores dos componentes do circuito equivalente obtidos com ajuste dos dados experimentais são mostrados na Tabela 2. A amostra tratada com SAM apresenta valores cerca de 5 e 3 vezes maiores para as resistências das camadas, externa e interna de óxido, respectivamente, em comparação à amostra sem tratamento. O aumento no valor da resistência e diminuição da capacitância da camada de óxido externa, causado pela adsorção da camada de SAM à camada de

óxido, comprovam a formação de uma superfície mais resistente às espécies que favorecem os processos eletroquímicos.

Tabela 2. Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste do circuito elétrico equivalentes da Fig. 3 aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio AA 2024-T3 com e sem tratamento com SAM em solução 0,5 mg.L⁻¹ Na₂SO₄, pH=4.

Elemento do Circuito	AA 2024-T3		AA 2024-T3+SAM	
	valor	erro (%)	valor	erro (%)
R _s [Ω.cm ²]	12,23	1,15	9,08	1,25
CPE ₁ [μFcm ⁻² s ^(α-1)]	12,5	0,79	5,76	1,36
α ₁	0,9899	(1)	0,9256	0,19
R ₁ [KΩ.cm ²]	7,40	8,24	25,30	5,98
CPE ₂ [μF cm ⁻² s ^(α-1)]	5,68	5,28	6,84	1,80
α ₂	1	(1)	0,7688	1,58
R ₂ [KΩ.cm ²]	37,89	1,9	198,34	1,74
χ ²		0,006		0,001

(1) – Valor do elemento do circuito foi fixado

Na Figura 5 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga de alumínio AA-2024-T3, sem e com tratamento em solução com SAM, obtidas após os ensaios de EIE.

Menores densidades de corrente foram obtidas para as amostras tratadas em toda a faixa de potenciais varrida o que sugere a atuação das moléculas de SAM adsorvidas sobre a superfície da liga de alumínio. Os resultados também indicam que a superfície tratada com SAM apresenta maior resistência à quebra do filme passivo superficial, indicando que este melhora a sua característica protetora, conforme havia sido indicado pelos resultados dos demais ensaios eletroquímicos. Observa-se também que mesmo após a indicação de quebra do filme passivo, menores densidades de correntes foram associadas às amostras tratadas, o que sugere a permanência das moléculas adsorvidas em algumas regiões da superfície de óxido, sugerindo sua forte interação com a superfície de óxido de alumínio.

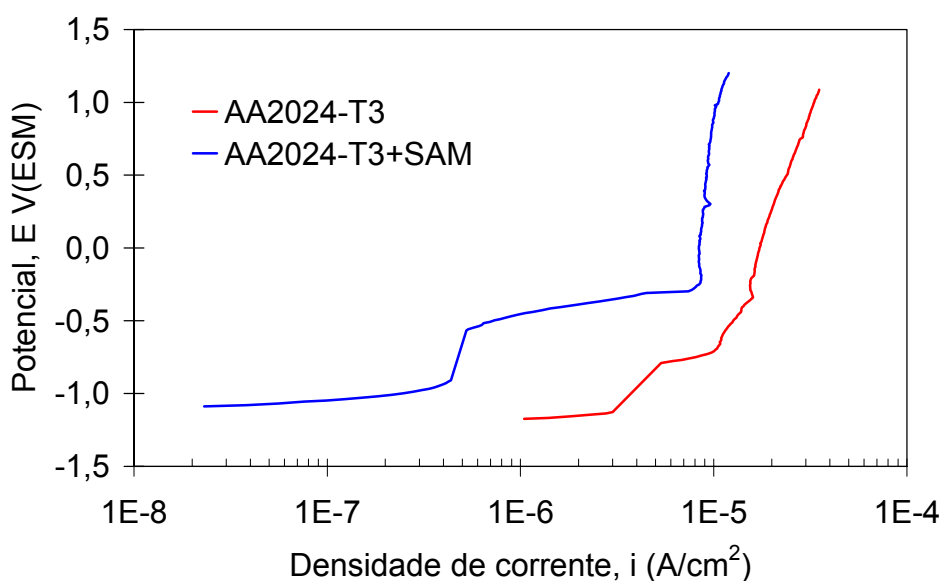


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$, para amostras de alumínio AA 2024-T3 sem e com tratamento com SAM. Taxa de varredura 1 mV/s .

CONCLUSÕES

Os resultados eletroquímicos mostraram que o tratamento com SAM aumenta as propriedades protetoras do filme de óxido passivo sobre a liga de alumínio AA 2024-T3 e, conseqüentemente, a resistência à corrosão desta liga. Essa proteção persiste mesmo para elevados potenciais de polarização anódica o que indica uma forte interação entre o óxido e as moléculas de SAM.

REFERÊNCIAS

1. GIANCARLO, L.C.; FLYNN, G.W.; Scanning tunnelling and atomic force microscopy probes of self assembled, physisorbed monolayers: Peeking at the peaks; **Annual Review Physical Chemistry**, v. 49, p. 297-336, 1998.
2. KESMODEL, L.L.; DUBOIS, L.H.; SOMORJAI, G.A.; Dynamical LEED study of C_2H_2 and C_2H_4 chemisorption on Pt(111); evidence for ethylidyne group; **Chemical Physics Letters**, v. 56, p. 267-271, 1978.

3. WHITESIDES, G.M.; GRZYBOWSKI, B.A.; Self-assembly at all scales; **Science**, v. 295, p. 2418-2421, 2002.
4. SMITH, R.K.; LEWIS, P.A.; WEISS, P.S.; Patterning self-assembled monolayers; **Progress in Surface Science**, v. 75, p. 1-68, 2004.
5. FREIRE, R.S.; PESSOA, C.A.; KUBOTA, L.T.; emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos; **Química Nova**, v. 26, p. 381-389, 2003.
6. SCHREIBER, F.; Structure and growth of self-assembling monolayers; **Progress in Surface Science**, v. 65, p. 151-256, 2000.
7. MAOZ, R.; SAGIV, J.; On the formation and structure of self-assembling monolayers I. A comparative ATR-wettability study of Langmuir-Blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 465-496, 1984.
8. BRITT, D. W.; HLADY, W.; An AFM study of the effects of silanization temperature, hydration, and annealing on the nucleation and aggregation of condensed OTS domains on mica; **Journal of Colloid Interface Science**, v. 178, p. 775-784, 1996.
9. HATTON, R.A.; DAY, S.R.; CHESTERS, M.A.; WILLIS, M.R.; Organic electroluminescent devices: Enhanced carrier injection using an organosilane self assembled monolayer (SAM) derivatized ITO electrode; **Thin Solid Films**, v. 394, p. 292-297, 2001.
10. Ulman, A.; Ultrathin Organic Films, Academic Press, New York, 1991.
11. WINK, T.; VAN ZUILEN, S.J.; BULT, A.; VAN BENNEKON, W.P.; Self-assembled monolayers for biosensors , **Analyst** , v. 122, p. 43R-40R, 1997.
12. CHAKI, N.K.; VIJAYAMOHANAN, K.; Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications; **Biosensors and Bioelectronics**, v.17, p. 1-12, 2002.
13. GOODING, J.J.; HIBBERT, D B.; The application of alkanethiol self-assembled monolayers to enzyme electrodes; **Trends in Analytical Chemistry**, v.18, p. 525-533, 1999.
14. ARAMAKI, K.; SHIMURA, T.; Prevention of passive film breakdown on iron by coverage with one-dimensional polymer films of a carboxylate ion self-assembled monolayer modified with alkyltriethoxysilanes; **Corrosion Science** v. 46, p. 2533-2548, 2004.

15. TELEGDI, J.; RIGÓ, T.; KÁLMÁN, E.; Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 582, p. 191 - 201, 2005.
16. HINTZE, P.E.; CALLE, L.M.; Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3; **Electrochimica Acta**, v. 51, p.1761-1766, 2006.
16. FELHOSI, I.; TELEGDI, J.; PALINKAS, G.; KALMAN, E.; Kinetics of self-assembled layer formation on iron; **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2335-2340, 2002.
17. NOZAWA, K.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K.; Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion; **Corrosion Science**, v. 39, p. 1625-1639, 1997.
18. REIS, F.M.; DE MELO, H.G.; COSTA, I.; EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer; **Electrochimica Acta**, 51, p. 1780-1788, 2006.
19. MAEGE, I.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; ADLER, H-J, P.; BRAM, C.; JUNG, C.; STRATMANN, M.; Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces; **Progress in Organic Coatings**, v. 34, p. 1-12, 1998.
20. 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.
21. 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.
22. 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**, 54, p. 322-331, 2005.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE AA 2024-T3 SURFACE TREATED WITH SELF ASSEMBLING MOLECULES

ABSTRACT

Self assembling molecules (SAM) of alkanediphosphonates are being investigated as potential corrosion inhibitors of aluminum and its alloys. In the present study, the corrosion protection provided by surface treatment of the AA 2024-T3 alloy in solution with this type of molecules was evaluated. Surface treatment was carried out in a solution of 300 mg.L⁻¹ of alkanediphosphonate at 50 °C for 5 minutes. The electrochemical characterization of surface treated and non treated AA 2024-T3 alloy was performed using open circuit potential measurements, electrochemical impedance spectroscopy and anodic polarization curves in a 0.5 mol. L⁻¹ solution buffered at pH 4. The evidenced the improvement of the protective properties of the oxide passive film on the aluminium alloy by the surface treatment in the solution with SAM.

Key words: AA 2024-T3, self assembling molecules, corrosion