

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

## **Tratamentos de modificação de superfície para aumentar a resistência à corrosão do alumínio AA1100**

**Daniel S. Yoshikawa<sup>a</sup>, Sérgio L. Assis<sup>b</sup>, Maysa Terada<sup>c</sup> e Isolda Costa<sup>b</sup>**

### **Abstract**

In this work the influence of various treatments for surface modification of the AA1100 aluminum on its corrosion resistance has been investigated. The treatments consisted of immersion in boiling water for oxide/hydroxide growth (boehmitization), immersion in solution with self assembling molecules (SAM) of the alkane diphosphonate group, and the combination of these two treatments. AA1100 samples with surfaces prepared by polishing, or passivation with hexavalent chromium, were also evaluated. The techniques used in this study were potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. The impedance results associated to samples with boehmitization treatment showed three time constants. For the samples not exposed to boiling water, an inductive arc was seen at low frequencies. The surfaces with SAM treatment presented low stability as a function of time and the treatment. The boehmitization treatment was crucial to increase the AA1100 corrosion resistance and the treatment combined boehmitization and SAM treatment was associated to the best corrosion performance among the tested ones.

**Keywords:** AA1100, electrochemical impedance spectroscopy, self assembling molecules.

### **Resumo**

Nesse trabalho, a influência de diversos tratamentos de modificação de superfície na resistência à corrosão do alumínio AA1100 foi investigada. Os tratamentos consistiram na imersão das amostras em água fervente para crescimento do filme de óxido hidratado, ou *boehmitização*; imersão em solução com moléculas auto-organizáveis (SAM) do grupo dos alceno difosfonatos e a combinação destes dois tratamentos. Amostras de AA1100 com superfície polida ou passivada com cromo hexavalente, também foram avaliadas. As técnicas utilizadas foram polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de impedância de amostras com o tratamento de *boehmitização* apresentaram três constantes de tempo. Nas amostras que não foram expostas a este tratamento, observou-se um arco indutivo nas baixas frequências. O tratamento de *boehmitização* mostrou-se crucial para melhorar a resistência à corrosão do AA1100. O tratamento com SAM resultou em baixa estabilidade da superfície com o tempo de imersão e o tratamento que combinou *boehmitização* e tratamento SAM foi o que apresentou o melhor desempenho frente à corrosão entre os testados.

**Palavras-chave:** AA1100, espectroscopia de impedância, moléculas auto-organizáveis.

<sup>a</sup> Mestre, Físico Médico – Doutorando Escola Politécnica – PMT - USP

<sup>b</sup> Doutor, Engenheiro Químico – IPEN/CNEN - SP

<sup>c</sup> Doutora, Engenheira de Materiais – LNNano - SP

<sup>d</sup> PhD, Engenheira Química - IPEN/CNEN – SP

## Introdução

---

O alumínio, juntamente com ferro e o aço, é um dos metais mais utilizados em diferentes aplicações e segmentos da indústria moderna. Em ambientes de baixa agressividade, o filme de óxido formado espontaneamente sobre a superfície do alumínio puro e de suas ligas é protetor e proporciona boa resistência à corrosão. Entretanto, em atmosferas mais agressivas, essa proteção não é suficiente para evitar processos corrosivos e, dessa forma, faz-se necessária a aplicação de tratamentos de superfície e revestimentos protetores com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão (1,2,3).

Entre os tratamentos de superfície utilizados em alumínio e suas ligas, destaca-se a cromatização, que promove efetiva proteção com baixo custo de aplicação e elevada aderência, tanto ao substrato metálico, quanto à camada orgânica protetora. Porém, a cromatização, devido às restrições ambientais ao uso de cromo hexavalente e ao elevado custo envolvido nos tratamentos de resíduos tóxicos gerados nesse tratamento, tem se tornado cada vez mais inviável. Nos últimos 20 anos, a preocupação com sustentabilidade se intensificou de modo expressivo. Em países desenvolvidos, especificamente na União Européia, restrições ambientais estabelecidas em 2006 pelas Diretivas RoHS – Restriction of Certain Hazardous Substances e WEEE – Waste Electrical and Electronics Equipment, impedem a utilização de determinadas substâncias nocivas nos processos de fabricação e produção de equipamentos eletrônicos, bem como a importação de produtos que contenham metais pesados em sua composição, como por exemplo, chumbo, cádmio e o cromo hexavalente, sem que os fabricantes paguem pela coleta de seus produtos após a utilização (4).

Tratamentos da superfície do alumínio e suas ligas, alternativos à cromatização com Cr(VI), vêm sendo estudados, dentre os quais pode-se citar o tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM) (5). Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a viabilidade com relação à resistência à corrosão de se utilizar a modificação da superfície do alumínio AA1100 com moléculas auto-organizáveis (SAM) à base de difosfonatos, para substituir a cromatização.

## Materiais

---

Nesse estudo foram utilizadas amostras de alumínio comercialmente puro AA1100 na forma de chapa, com dimensões de 20 mm x 20 mm e espessura de 2,95 mm  $\pm$  0,05 mm que foram extraídas de um mesmo lote para evitar possíveis diferenças e propagação de erros entre lotes distintos.

A composição química do alumínio AA1100, obtida por fluorescência de raios-X e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES) é dada na Tabela 1. Solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado em 4,0 com solução tampão de biftalato de potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizada como eletrólito de teste nos ensaios eletroquímicos.

**Tabela 1 – Composição química do alumínio AA1100**

Elemento	Composição (% em massa)
Fe	0,40 ± 0,01
Cu	0,16 ± 0,01
Mg	0,011 ± 0,003
Mn	0,004 ± 0,001
Si	0,11 ± 0,01
Cr	< 8 mg.L <sup>-1</sup> (ppm)
Ti	0,009 ± 0,001
Zn	0,002 ± 0,001
V	0,002 ± 0,001

## Métodos

### Tratamentos da superfície do AA1100

Antes de qualquer tratamento, amostras do alumínio AA1100 foram lixadas com papel de carbetto de silício #600 e #1200 e, após desengraxar ultrassônico com água deionizada, foram polidas com suspensão de diamante de 3 µm e 1 µm. Amostras com esse acabamento superficial foram denominadas, amostras Polidas. Algumas dessas amostras foram utilizadas nos ensaios de caracterização da superfície, enquanto outras foram submetidas aos tratamentos especificados na Tabela 2.

O pré-tratamento PB consistiu na imersão sequencial, durante 3 minutos, de amostras Polidas em solução desengraxante de baixa e alta alcalinidade, SurTec® 133 e 181-B, respectivamente, seguido por desoxidação em solução de SurTec® 495-B. Amostras com pré-tratamento PB foram usadas como substratos para os tratamentos SAM, Cr(VI), OX e OS. O tratamento SAM consistiu na imersão de amostras em solução 90 mg.L<sup>-1</sup> de alciano difosfonato a 40 °C durante 3 horas, enquanto que para a passivação com cromo hexavalente, Cr(VI) utilizou-se uma solução comercial de cromo designada Surtec® 653, na qual as amostras permaneceram imersas por 3 minutos, a 40 °C.

O tratamento OX foi realizado com a imersão de amostras com pré-tratamento PB em água fervente por 20 minutos. Esse tratamento, aqui denominado *boehmitização*, foi estudado por De Souza *et al.* (5) usando Alclad 7475-T761. A função deste tratamento é promover o crescimento de uma camada de óxido-hidróxido hidratado de alumínio. No tratamento OS, amostras com tratamento OX foram imersas em solução com 90 mg L<sup>-1</sup> de alciano difosfonato a 40 °C, durante 3 horas.

**Tabela 2. Tratamentos para modificação da superfície do alumínio AA 1100.**

Tratamento	Descrição
Pré tratamento PB	Desengraxe em solução 133 Surtec® (pH =8,5-9,5) seguido por desengraxe em solução 181-B Surtec®, (pH =12-13). O tempo de imersão foi de 3 minutos a 40 °C
	Desoxidação em solução 495-B SurTec® (pH =1,5-2,0) O tempo de imersão foi de 3 minutos a 40 °C
Tratamento SAM	Amostra com pré-tratamento PB seguido por imersão em solução com 90 mg.L <sup>-1</sup> de alcano difosfonato [PO(OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> PO(OH) <sub>2</sub> ], 10 ≤ n ≤ 12, O tempo de imersão foi de 3 horas a 40 °C
Passivação com Cr(VI)	Amostra com pré-tratamento PB seguido por imersão em solução SurTec® 653 (pH = 3,7) O tempo de imersão foi de 3 minutos a 40 °C
Oxidação (OX)	Amostra com pré-tratamento PB seguido por imersão em água fervente durante 20 minutos
Oxidação e SAM (OS)	Amostra com tratamento OX seguido por imersão em solução com 90 mg.L <sup>-1</sup> de alcano difosfonato [PO(OH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> PO(OH) <sub>2</sub> ], 10 ≤ n ≤ 12, O tempo de imersão foi de 3 horas a 40 °C

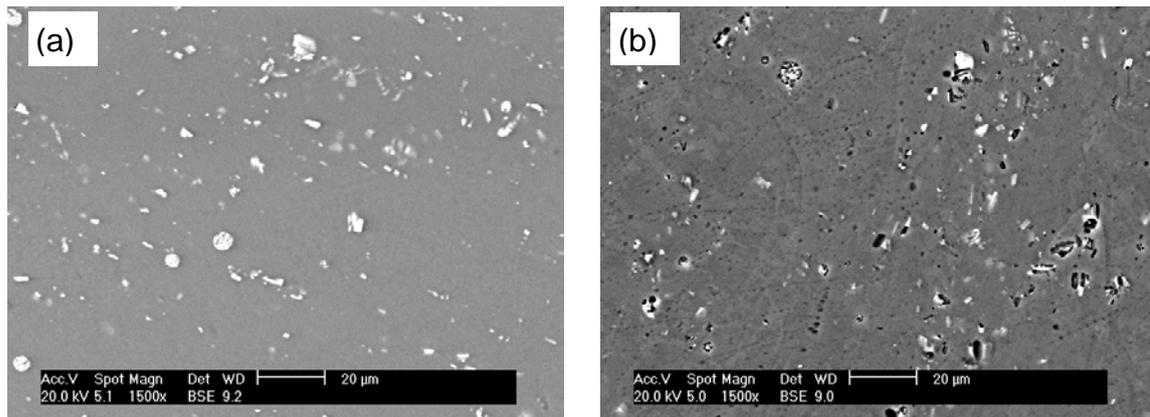
A concentração da solução de SAM e o tempo de imersão para este tratamento, adotados no presente trabalho, foram baseados em trabalhos que investigaram tratamentos de superfície usando a liga de alumínio AA3003 (6) e alumínio comercialmente puro (7).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um arranjo experimental de três eletrodos, com um fio de platina como contra-eletródo e eletródo de calomelano saturado (ECS) como eletródo de referência. Diagramas de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto, após 72 h de imersão na solução de ensaio, utilizando um analisador de respostas em frequências Solartron SI-1260 acoplado ao potenciostato SI1287A, em uma faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz, com sinal de 10 mV de amplitude e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Na sequência, as amostras foram polarizadas anodicamente do potencial a circuito aberto até 2,5 V com uma taxa de varredura de 1 mV/s. Os ajustes dos circuitos elétricos equivalentes foram realizados com o Software Zview.

A análise das superfícies nas várias condições de tratamento foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), em microscópio Phillips XL 30, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O equipamento dispõe de um detector para elétrons secundários e outro para elétrons retro-espalhados, que permite a diferenciação de fases com diferentes números atômicos.

### **Caracterização da microestrutura do alumínio AA1100**

Nas Figuras 1(a) e 1(b) são apresentadas micrografias obtida por MEV de uma amostra Polida do alumínio AA1100 e com pré-tratamento PB, respectivamente. É possível observar que o tratamento PB (desengraxe e desoxidação da amostra), promoveu ataque corrosivo na superfície, removendo parte dos precipitados e deixando cavidades nas regiões onde esses precipitados foram total ou parcialmente removidos.



**Figura 1 - Micrografias por MEV do alumínio AA1100 (a) polido com pasta de diamante até 1  $\mu\text{m}$  e (b) polido e exposto ao pré-tratamento PB.**

Segundo a literatura (8), a película passiva sobre a matriz é mais frágil nas proximidades dos precipitados, podendo haver também a formação de zonas empobrecidas em Cu na matriz, diminuindo ainda mais a resistência à corrosão de regiões, circunvizinhas aos precipitados. Estas regiões são, portanto, sítios ideais para o início da corrosão por pite, principalmente em meios contendo íons cloreto.

Na Figura 2, são apresentadas micrografias de amostras do alumínio AA1100 que foram submetidas aos tratamentos PB, SAM, Cr(VI), OX e OS. Essas micrografias mostram o efeito desses tratamentos na superfície do alumínio AA1100, podendo-se observar que a amostra com tratamento com SAM, Figura 2(b), tem uma superfície mais atacada comparada com todas as outras amostras com a formação de produtos de corrosão na interface matriz/precipitado e também se observa sítios onde ocorreu a remoção de intermetálicos. O longo tempo de imersão em solução de SAM, que foi de 3 horas, além do caráter ácido da solução (pH  $\sim$  3), são responsáveis pela corrosividade desse tratamento.

Na Figura 2(c), para o alumínio com cromato hexavalente, é possível observar uma superfície menos corroída quando comparada à superfície da amostra que recebeu o tratamento SAM, apesar de esse tratamento também remover alguns precipitados. O ataque menos intenso da superfície pelo tratamento com Cr(VI) pode ser explicado pelo menor tempo de imersão na solução passivante, que foi de 3 minutos, em comparação ao tratamento SAM, bem como à menor acidez do banho cromatizante (pH = 3,7) em comparação à solução de SAM (pH  $\sim$  3).

A Figura 2(d) mostra a micrografia da amostra com tratamento OX. Observa-se favorecimento de crescimento de óxido em relação à amostra com tratamento PB, principalmente nas áreas vizinhas dos precipitados, em razão da maior atividade eletroquímica existente nessas regiões. A maior quantidade de produtos de corrosão nestas regiões causa aumento de resistência ôhmica e proteção. O efeito do tratamento OS (imersão em solução com moléculas auto-organizáveis da superfície do alumínio após tratamento OX) é mostrado na Figura 2(e). Nota-se menor ataque da superfície em comparação à que foi imersa em solução com SAM, o que sugere que a camada de óxido-hidróxido atua como barreira ao ataque pela solução com moléculas auto-organizáveis.

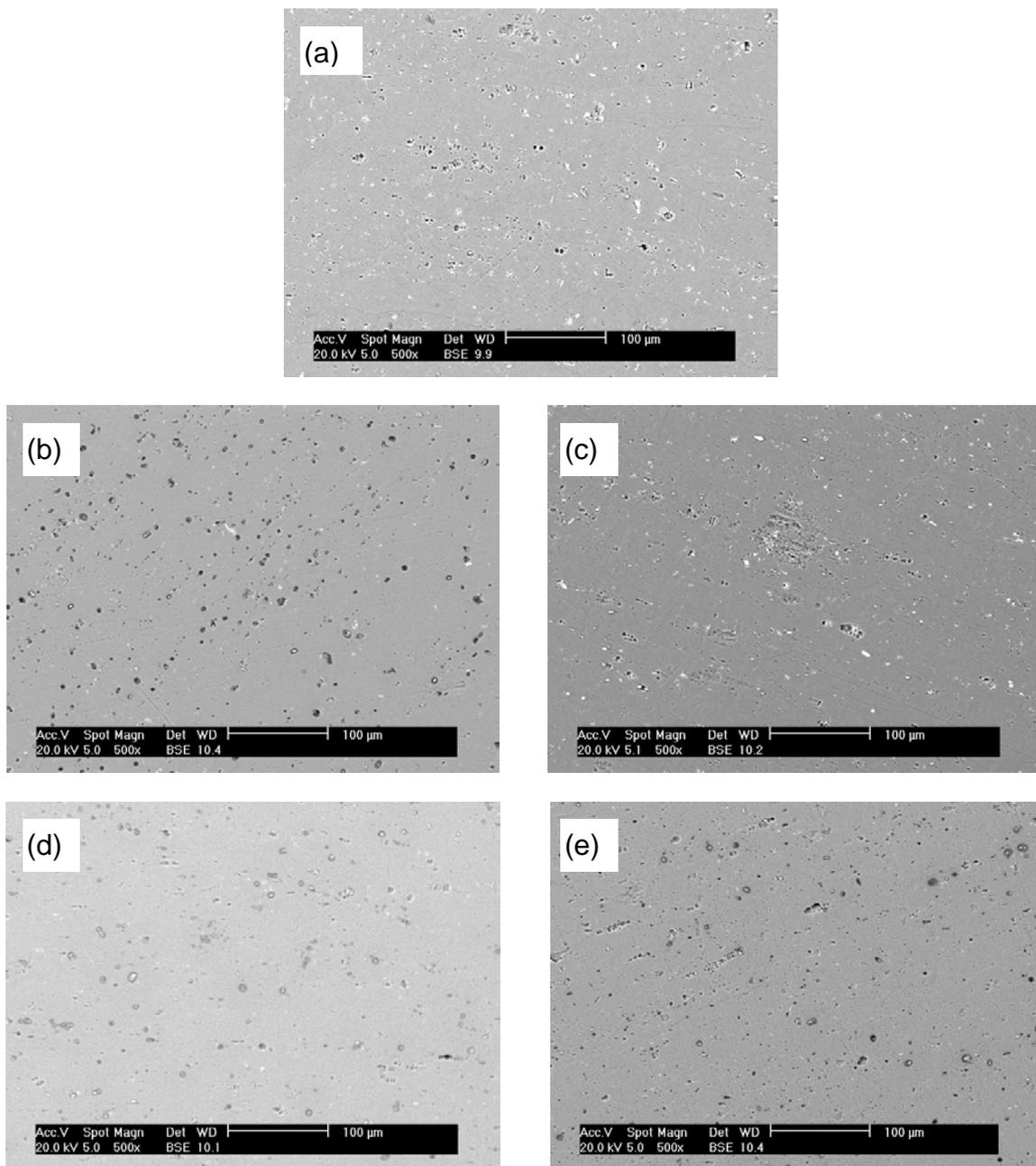


Figura 2 - Micrografias por MEV da superfície do alumínio AA1100 polido e submetido aos tratamentos: (a) PB, (b) SAM, (c) Cr VI, (d) OX, e (e) OS.

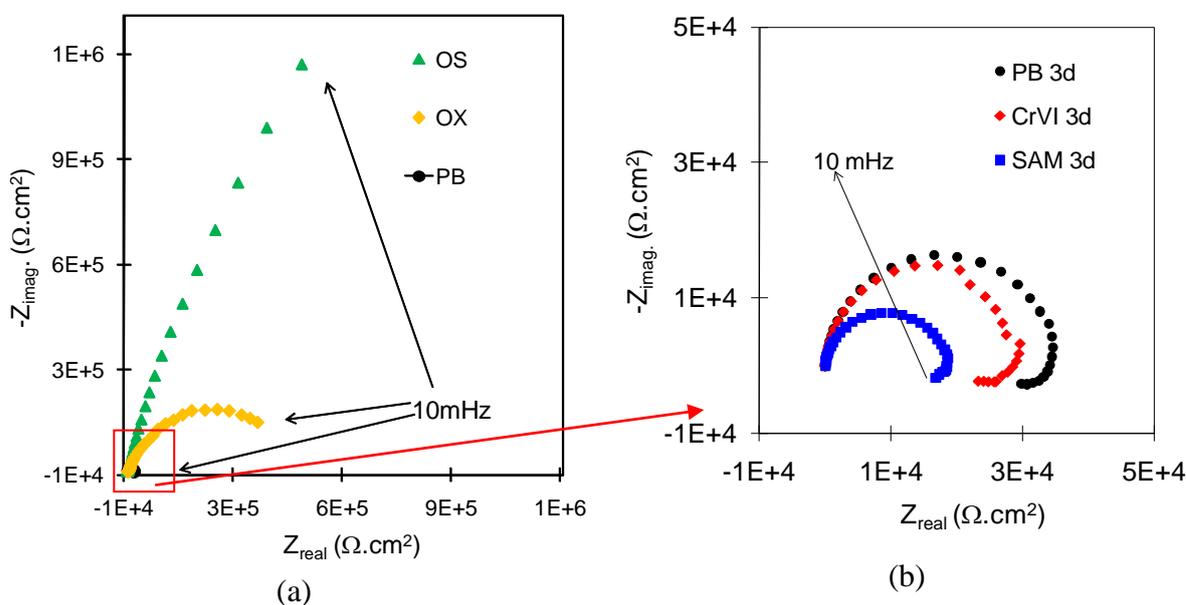
### Caracterização eletroquímica do alumínio AA1100

Na Figura 3, são apresentados diagramas de Nyquist para amostras do alumínio AA1100 com tratamentos PB, Cr(VI), SAM, OX e OS que foram obtidos após três dias de imersão na solução de sulfato de sódio. Estes resultados sugerem que o tratamento de imersão em água fervente (*boehmitização*), que promove o crescimento de óxido-hidróxido (OX) proporcionou um significativo aumento na resistência à corrosão, todavia, vale salientar, que este tratamento, aparentemente também aumenta a susceptibilidade à corrosão por pite. Esta é

explicada pelo fato de a camada de óxido-hidróxido formada durante esse processo ainda conter poros não vedados, configurando locais propícios para esse tipo de corrosão.

A amostra com tratamento SAM apresentou forte degradação após 3 dias de exposição à solução de ensaio, sendo possível observar aumento de tendência à corrosão localizada. Porém, em ensaios de impedância realizados em tempo de imersão inferior a 3 dias, observou-se pequeno aumento de impedância. Esse comportamento pode ser explicado tanto pelo processo de repassivação, quanto pelo “bloqueio” dos sítios ativos por produtos de corrosão. Outra observação importante é a indicação de atividade eletroquímica na superfície da amostra com camada de cromato com Cr(VI). Este tipo de camada protege o substrato quando há processo de corrosão que levam à precipitação de produtos protetores nas regiões ativas.

Os altos valores de impedância do alumínio AA1100 com tratamento OS ao longo do período de 3 dias de imersão, sugerem propriedades de barreira para a camada de óxido formada.



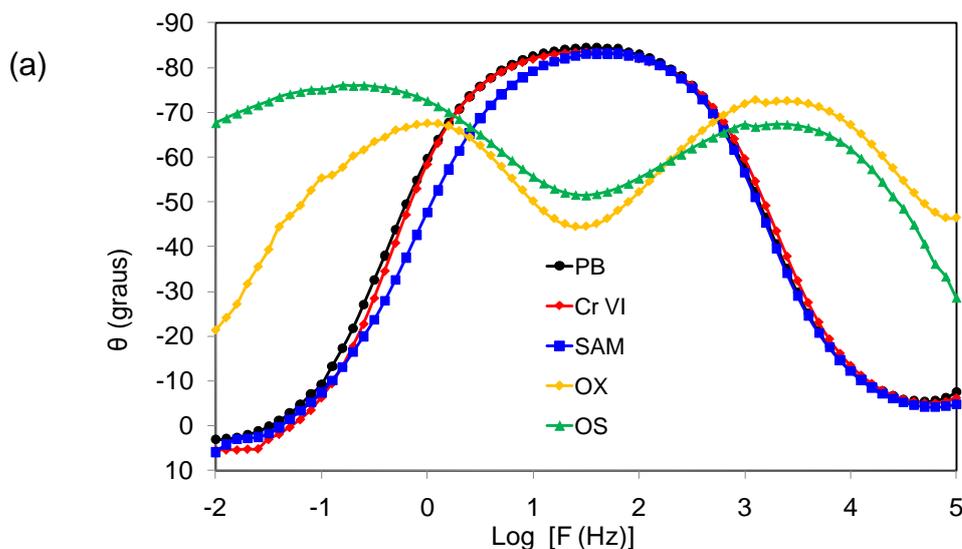
**Figura 3 - Diagramas de Nyquist para alumínio AA1100 com os tratamentos (a) PB, OX e OS e (b) PB, Cr(VI) e SAM, após 3 dias de imersão em solução  $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ .**

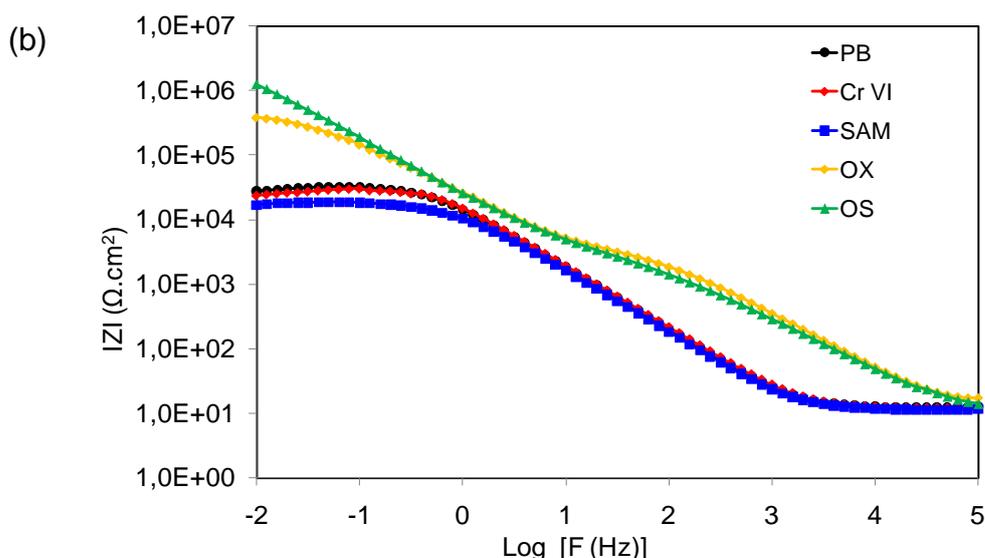
Na Figura 4 são apresentados os diagramas de Bode correspondentes aos resultados mostrados na Figura 3. Os diagramas de ângulo de fase, Figura 4(a), para os tratamentos PB, SAM e Cr(VI) são similares, apresentando um pico alargado, indicativo da interação de várias constantes de tempo. Segundo estes dados, os tratamentos SAM e de passivação com Cr(VI) adotados não foram altamente efetivos. Para os tratamentos OX e OS, há uma nítida separação de dois processos. Em estudos anteriores com a liga de alumínio AA 5052 (9), essa separação de constantes de tempo foi correlacionada à presença de um óxido de natureza dupla, composto por uma camada externa e porosa e uma camada interna e contínua (9). No presente estudo, foi proposto que a existência da segunda constante não está relacionada com o caráter dúplex do filme de óxido-hidróxido, proposto por Baltat-Bazia *et al.* (10), mas possivelmente com a contribuição da formação de produtos hidratados nas regiões, em virtude da elevada atividade superficial.

Os diagramas de módulo de Z, Figura 4(b) mostram, no limite das baixas frequências, impedâncias da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , para os tratamentos PB, Cr(VI) e SAM, enquanto que para os tratamentos OX e OS, os valores de impedância foram da ordem de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente. Estes valores indicam a existência de filmes mais protetores relacionados a esses dois últimos tratamentos. O tratamento SAM, nas condições adotadas, pode, eventualmente, ter efeito prejudicial na resistência à corrosão do alumínio AA1100. Isto ocorre no caso da superfície não ser previamente preparada com a formação de um filme de óxido-hidróxido de alumínio, pelo qual as moléculas de alciano difosfonato possuem maior afinidade. A adsorção dessas moléculas no filme óxido promove maior proteção do substrato.

A literatura (11) relata estudo com a liga AA5052 em que a imersão em banho ultrassônico para remoção de solução retida em pites, sendo estes originados pela remoção de precipitados, causou aumento da resistência à corrosão por pite. Além disso, segundo a literatura (12), o tratamento com SAM pode não recobrir toda superfície do alumínio, principalmente nas regiões próximas a alguns tipos de precipitados na liga AA 7475 Alclad, causando a formação de pilhas galvânicas localizadas.

O tratamento OS foi o responsável pelos maiores valores de impedância, mostrando-se uma alternativa em potencial para substituição de tratamentos à base de cromo hexavalente.





**Figura 4 - Diagramas de (A) ângulo de fase de Bode e (B) módulo de Z para o alumínio AA1100 com tratamentos PB, Cr(VI), SAM, OX e OS para 3 dias de imersão em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tamponada,  $\text{pH}=4$ .**

Os tratamentos superficiais adotados mostraram comportamentos que podem ser separados em dois grupos, segundo as respostas eletroquímicas obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica. O primeiro grupo inclui os tratamentos PB, SAM e Cr(VI), e o segundo, os tratamentos OX e OS. Para o segundo grupo, pelo menos três constantes de tempo são facilmente identificadas nos diagramas de Bode, Figura 4(a), enquanto que para o primeiro grupo, os diagramas de Nyquist, Figura 3(b) mostram arcos capacitivos achatados na região de alta frequência e arco indutivo para baixas frequências. Na literatura (13,14), diferentes explicações têm sido sugeridas para esse comportamento indutivo, podendo este estar relacionado com a presença de oxigênio adsorvido na interface metálica, presença de inibidores, além de relaxação de espécies adsorvidas. No presente estudo é proposto que o arco indutivo existente nas amostras com tratamento SAM, PB e Cr(VI) estaria relacionado com a relaxação de íons sulfato adsorvidos no filme de óxido.

Os resultados experimentais de impedância obtidos com os tratamentos SAM, PB e Cr (VI) foram ajustados com o circuito elétrico equivalente da Figura 5(a). Os ajustes dos resultados relativos aos tratamentos OX e OS foram realizados com o circuito da Figura 5(b). O modelo da Figura 5(a) mostra duas constantes de tempo em que  $R_1/CPE_1$  está relacionada aos processos de transferência de carga através do filme de óxido e a capacitância deste filme, e o par  $R_1/L$  refere-se à relaxação de espécies adsorvidas no filme de óxido, principalmente íons sulfato e oxigênio, responsáveis o comportamento indutivo apresentado nas baixas frequências dos diagramas de impedância. É proposto que o CEE da Figura 5(b), a constante de tempo representada por  $R_1/CPE_1$  está relacionada ao filme mais externo de óxido-hidróxido, cujo crescimento é promovido por imersão em água fervente; já a correspondente ao par  $R_2/CPE_2$ , é associada aos produtos hidratados formados nas regiões ao redor dos precipitados intermetálicos e, por fim, o par  $R_3/CPE_3$ , representa os processos interfaciais. Para os dois modelos,  $R_s$ , representa a resistência ôhmica entre eletrodo de trabalho e eletrodo de referência.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros elétricos obtidos com os ajustes dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes das Figuras 5(a) e 5(b).

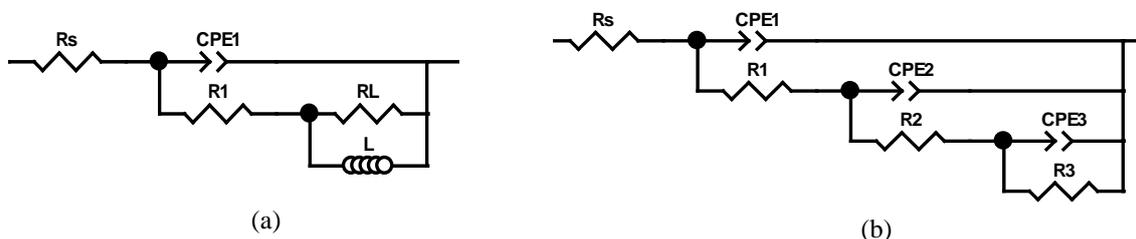


Figura 5 - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com os tratamentos: (a) PB, SAM, Cr(VI) e (b) OX e OS após 3 dias de imersão

Os valores da constante de tempo  $R_1/CPE_1$  para os três tratamentos, apresentados na Tabela 3, mostram que para 3 dias de imersão, a menor resistência e a maior capacitância estão associadas ao tratamento SAM. Esse comportamento está relacionado à existência de um filme menos espesso e menos protetor na superfície da amostra com tratamento SAM, indicando que este tratamento resultou na formação de uma superfície com menor resistência à corrosão, comparado com os outros tratamentos. A solução do tratamento SAM, por suas características corrosivas, ataca as regiões mais fracas do filme, causando a formação de pilhas nas regiões de interface entre os precipitados e a matriz de alumínio, resultando, eventualmente, na remoção parcial ou total de alguns destes precipitados, fazendo dessas regiões, locais propícios ao desenvolvimento de corrosão por pites.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com ajuste do circuito elétrico equivalente da Figura 5(a) e software *Zview* aos dados experimentais para alumínio AA1100 com tratamento PB, SAM e Cr(VI)

Elemento do CEE	PB	SAM	Cr(VI)
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	11,57	11,92	12,02
$CPE_1$ ( $\mu F.cm^2$ )	10,52	13,67	10,10
$\alpha_1$	0,96	0,95	0,95
$R_1$ ( $K\Omega.cm^2$ )	26,99	16,35	22,87
$R_L$ ( $K\Omega.cm^2$ )	5,69	3,44	7,44
$L$ (H.cm <sup>2</sup> )	51.810	20.909	40.241

Na Tabela 4, o menor valor de  $R_1$  obtido para o tratamento OS em comparação com o valor obtido para o OX pode ser justificado pelo ataque da solução de SAM ao filme de óxido, pois no tratamento OS o filme de óxido ficou em contato com a solução SAM por um período de 3 horas e, como já declarado, apesar de conter moléculas que se organizam, essa solução tem  $pH = 3$  e, devido ao longo tempo de tratamento adotado, pode ser agressiva ao filme de óxido-hidróxido que se formou durante o processo de *boehmitização*. O valor de  $CPE_1$  ligeiramente

maior para o tratamento OS, comparado com o tratamento OX, reforça a idéia da presença de um filme menos espesso na superfície da amostra com tratamento OS.

**Tabela 4 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com ajuste do circuito elétrico equivalente da Figura 5(b) e o software Zview aos resultados experimentais para alumínio AA1100 com tratamento OX e OS.**

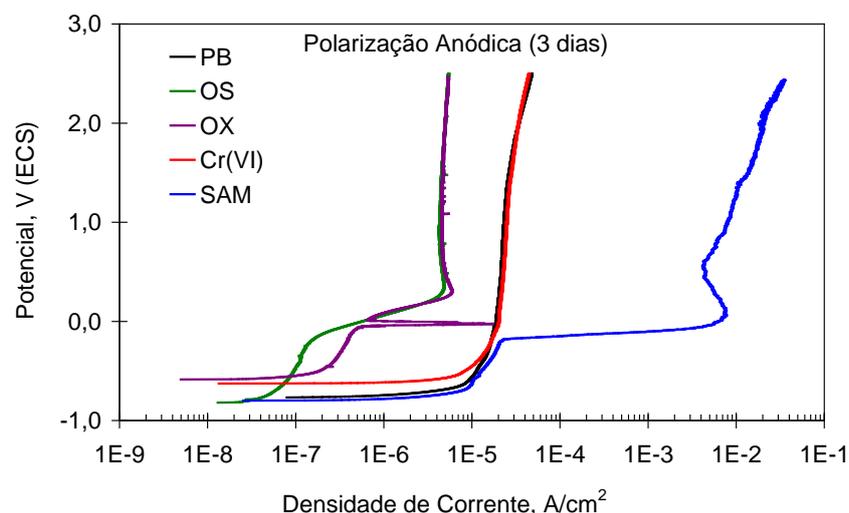
Elemento do CEE	OX	OS
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	8,77	10,13
$CPE_1$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	1,65	2,80
$\alpha_1$	0,85	0,81
$R_1$ ( $K\Omega.cm^2$ )	3,96	3,32
$CPE_2$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	6,65	2,24
$\alpha_2$	0,84	0,92
$R_2$ ( $K\Omega.cm^2$ )	332,60	7,37
$CPE_3$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	20,43	2,93
$\alpha_3$	1	0,87
$R_3$ ( $M\Omega.cm^2$ )	0,12	6,72

A comparação dos valores da resistência associada à segunda constante de tempo,  $R_2$ , mostra uma grande diferença entre os dois tratamentos, OX e OS. No modelo proposto,  $R_2$  está relacionada com produtos hidratados formados ao redor de precipitados, nos quais se observou ataque localizado e, segundo a literatura (15), esses produtos consistem de  $Al(OH)_3$ , hidrargilita. Os íons  $Al^{3+}$  gerados nos sítios ativos anódicos por dissolução do alumínio dentro do pite, são hidrolisados, consumindo os íons  $OH^-$  e resultando em acidificação da solução dentro dos pites, por aumento de íons  $H^+$  disponíveis. A hidrólise dos íons  $Al^{3+}$  na região externa ao pite, por sua vez, forma sobre o pite uma “tampa” volumosa, composta por hidróxido de alumínio,  $Al(OH)_3$ . Esta dificulta a migração de íons na solução, dentro e fora do pite, mantendo, assim, a condição mais agressiva da solução dentro dos pites (15). Ambos os fenômenos, consumo de  $OH^-$  e bloqueio do pite, contribuem para formação de uma solução mais agressiva, ácida, e rica em íons cloreto que mantém a atividade no interior dos pites. Por essa razão, a corrosão por pites em alumínio é chamada de fenômeno auto-catalítico. Por outro lado, a formação de bolhas de hidrogênio resultante da auto-corrosão do alumínio contribui, juntamente com a difusão, para limitar o aumento da concentração na solução agressiva dentro do pite. A propagação do pite cessa quando a corrente de corrosão diminui, tornando-se insuficiente para permitir a renovação da camada solúvel de  $(AlCl_4)^-$  de forma suficientemente rápida, no fundo dos pites. A camada de complexo de cloreto é então dissolvida e substituída pelo filme de óxido passivo. A solução agressiva dentro do pite será então diluída pela solução externa, colocando um fim à propagação do pite (15).

Na Figura 6, são apresentadas curvas de polarização anódica para o alumínio AA1100 com tratamentos PB, Cr(VI), SAM, OX e OS que foram obtidas após 3 dias de imersão em solução de ensaio. As curvas obtidas com amostras com tratamento OX e OS mostram polarização da reação anódica e um aumento do potencial de corrosão comparado com o tratamento PB. O

filme de óxido-hidróxido é responsável pela alta resistência ôhmica entre as regiões anódicas e catódicas. O aumento da densidade de corrente observado para o tratamento OX em potencial de -0,06 V, todavia, é indicativo da tendência à quebra do filme superficial. A tendência à repassivação é indicada pela brusca diminuição e recuperação para os valores de corrente anteriormente observados. Este resultado mostra que a tendência de quebra do filme neste potencial é compensada por sua recuperação.

A superfície com tratamento SAM mostrou despolarização da reação anódica, além de um aumento de corrente típico de quebra da camada passiva em potenciais de cerca de -0,26 V. Possíveis causas para este comportamento são o ataque da camada de passiva durante imersão na solução com SAM, e o acesso do eletrólito aos defeitos existentes na superfície das amostras. Esses defeitos são gerados pela remoção dos precipitados e configuram condições ideais para nucleação e crescimento de pites. Estes resultados mostram que o tratamento SAM não oferece proteção para o alumínio AA1100, se não for precedido de um tratamento preliminar para crescimento de camada de óxido-hidróxido. O tratamento de passivação com cromo hexavalente proporcionou apenas um aumento do potencial de corrosão em relação à amostra com tratamento PB.



**Figura 6 - Curvas de polarização anódica para alumínio AA1100 com tratamentos PB, SAM, Cr(VI), OX e OS após 3 dias de imersão em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio, pH = 4.**

Estudos realizados por Moshier *et al* (16) constataram que o óxido de alumínio formado ao ar é transformado em um filme óxido hidratado, conhecido como pseudo-boehmita (AlOOH), durante a polarização em ambientes onde o pH é neutro. A faixa de pH em que a boehmita é estável (4,5 a 6,3) (16) é menor em comparação à hidrargilita (Al(OH)<sub>3</sub>), cujo intervalo de pH de estabilidade se dá na faixa entre 4,0 e 9,0. Nota-se, portanto, que para ambas as estruturas de óxido-hidróxido, a solução de SAM com pH igual a 3,0, é altamente agressiva. A solução de ensaio usada nos experimentos do presente trabalho contém baixa concentração de íons Cl<sup>-</sup>, portanto, é necessário considerar que íons sulfato também participam desse processo. Um complexo de sulfato pode também ser formado. Segundo a literatura (17), o alumínio em meio de sulfato pode formar dois complexos [Al(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>] ou [Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Este último complexo poderia substituir o complexo de cloreto na sequência de propagação do pite. Além

disso, (18) mostraram que a solução de sulfato aumenta a taxa de dissolução do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  em solução aquosa ácida na temperatura ambiente.

## Conclusões

---

O tratamento de imersão em soluções de desengraxe e desoxidação promoveu ataque e remoção de precipitados da superfície do alumínio AA1100 mostrando que, além de remover oleosidades e sujeiras, este tratamento causa a “limpeza” da superfície pela redução na quantidade de precipitados.

O tratamento de modificação da superfície do alumínio AA1100 com moléculas auto-organizáveis (SAM) não produziu aumento da resistência à corrosão da superfície por períodos prolongados. Essa baixa eficácia do tratamento SAM foi atribuída à agressividade da solução com SAM,  $\text{pH} = 3$  e ao longo tempo de tratamento adotado.

Os resultados deste trabalho indicaram que o tratamento associado à maior resistência da superfície do alumínio AA1100 foi o que consistiu em imersão em água fervente seguido por imersão em solução com SAM (OS), enquanto aquele relacionado com a maior susceptibilidade à corrosão, foi o tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM).

## Referências

---

- 1) CAMPESTRINI, P., VAN WESTING, E.P.M., DE WIT, J.H.W. Influence of surface preparation performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy Part I: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v.46, p 2631-2647, 2001.
- 2) 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.
- 3) PALOMINO, L.M., **Caracterização Microestrutural e Eletroquímica e Eletroquímica de Revestimentos Ambientalmente Amigáveis Aplicados sobre a Liga de Al2024-T3**. Tese (Doutorado em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), 2008.
- 4) ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br), acesso em 30/12/2011.
- 5) De SOUZA, YOSHIKAWA, D.S, IZALTINO, W.A.S., ASSIS, S.L., COSTA, I. Nanostructured surface based on self-assembled molecules for corrosion protection of Alclad 7475-T761 aluminum alloy, **Materials and Corrosion**, v.62, p.913-919, 2011
- 6) BANCZEK, E.P., MORAES, S.R., ASSIS, S.L., COSTA, I., MOTHEO, A.J. Effect of surface treatments based on self-assembling molecules and cerium coatings on the AA3003 alloy corrosion resistance, **Materials and Corrosion**, v.62, 2011. DOI: 10.1002/maco.201106205.
- 7) SZURKALO, M., **Investigação do efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga de alumínio 1050**. Dissertação (mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.
- 8) QUEIROZ, F.M., **Estudo do Comportamento de Corrosão dos Intermetálicos Presentes na Liga AA 2024-T3, por meios de Técnicas de Microscopia Associada a**

**Técnicas Eletroquímicas.** Tese (doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

9) YOSHIKAWA, D.S., ASSIS, S.L., IZALTINO, W.A.S., DE SOUZA, S., COSTA, I. Estudo do comportamento de corrosão da liga 5052 tratada com moléculas auto-organizáveis.

**Tratamento de Superfície**, v.1, p.24-29, 2009.

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) REIS, F. M., **Investigação do Tratamento com Moléculas Auto-Organizáveis para Substituição da Cromatização da Liga AA5052H32 no Preparo da Superfície Prévia a Pintura.** Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.

12) SUEGAMA, P. H., YOSHIKAWA, D. S., DE SOUZA, S., TERADA, M., COSTA I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of self-assembled molecules for corrosion protection of Alclad 7475-T761 aluminum alloys. In: 8<sup>th</sup> Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Carvoeiro, Portugal, 2010.

13) AOKI, I.V., BERNARD, M.C., DE TORRESI, S.I.C., DESLOUIS, C., DE MELO, H.G., JOIRET, S., TRIBOLET, B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behavior of pure aluminum in citric acid media. **Electrochimica Acta**, v.46, p. 1871-1878, 2001.

14) 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.

15) REBOUL, M.C., BAROUX, B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**, v.62, n.3, p.215-233, 2011.

16) MOSHIER, W.C., DAVIS, G.D., AHEARN, J.S. The corrosion and passivity of aluminium exposed to dilute sodium sulfate solutions. **Corrosion Science**, v.27, n.8, p.785-801, 1987.

17) RIDLEY, M.K., WESOLOWSKI, D.J., PALMER, D.A., KETTLER, R.M. Association quocientes of aluminum sulphate complexes in NaCl media from 50 to 125°C: Results of a potentiometric and solubility study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.63, n.3/4, p. 459-472, 1999.

18) RIDLEY, M.K., WESOLOWSKI, D.J., PALMER, D.A., BÉNÈZETH, P., KETTLER, R.M. Effect of sulfate on the release Rate of Al<sup>3+</sup> from Gibbsite in low temperatures acidic waters. **Environmental Science Technology**, v.7, n.31, p.1922-1935, 1997.