

Aplicação de SAM em liga de alumínio AA 2024-T3 com desengraxante alcalino

Application of SAM in AA 2024-T3 aluminum alloy with alkaline degrease

Aline Viomar

Graduada em química,
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
Departamento de Química
alineviomar@gmail.com

André Lazarin Gallina

Mestrando em Bioenergia,
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
Departamento de Química
andregallina@gmail.com

Isolda Costa

Doutora em Engenharia Química,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
IPEN/CNEN-SP,
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
icosta@ipen.br

Maico Taras da Cunha

Doutorando em Química Aplicada,
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
Departamento de Química
maico_tc@yahoo.com.br

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Doutor em Ciências
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
Departamento de Química
prprodriques@gmail.com

Everson do Prado Banczek

Doutor em Ciências,
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
Departamento de Química
edopradobanczek@yahoo.com.br

Resumo

As moléculas auto-organizáveis (SAM - Self Assembly Monolayer) são inibidoras de corrosão, devido à capacidade de se organizarem sobre superfícies formando filmes finos. A SAM apresenta elevada afinidade pelo óxido formado sobre o alumínio, porém as interações entre a camada de óxido e as SAM nem sempre são satisfatórias, pois o óxido formado na superfície apresenta heterogeneidades, que interferem na formação do filme de SAM. O objetivo desse trabalho foi estudar a proteção à corrosão do alumínio AA 2024-T3 associada ao SAM, após tratamento com desengraxante alcalino. A caracterização eletroquímica foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica em meio de Na_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} em pH 4,0. A morfologia superficial foi investigada por microscopia óptica. Os resultados mostraram que as SAM promoveram maior proteção do alumínio, quando este foi pré-tratado com o desengraxante.

Palavras-chave: Liga de alumínio, moléculas auto-organizáveis, corrosão.

Abstract

Self-assembly molecules (SAM - Self Assembly Monolayer) are corrosion inhibitors, due to their capacity to organize on surfaces, forming thin films. SAM presents a high affinity to aluminum oxide. However, the interactions between the oxide layer and SAM are not always satisfactory; therefore the oxide formed on the surface presents heterogeneities that hinder SAM film formation. The aim of this work was to study the corrosion protection of aluminum AA 2024-T3 associated with SAM, after treatment with alkaline degreasing. The electrochemical characterization was carried out by electrochemical impedance spectroscopy and anodic potentiodynamic polarization in Na_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} in pH 4,0. The superficial morphology was investigated by optic microscopy. The results showed that SAM promoted greater aluminum protection when this was pretreated with degreasing.

Keywords: Aluminum alloy, self-assembly monolayers, corrosion.

1. Introdução

O alumínio e suas ligas são largamente empregados no cenário mundial, quando se trata da fabricação de aviões, peças de automóveis e de barcos entre

outras aplicações. Isso só é possível em função de certas propriedades que as ligas de alumínio possuem, como baixa densidade, boa ductilidade, boa condutividade

térmica e elétrica, além de boa resistência mecânica e boa resistência à corrosão (Gentil, 1987; Rodrigues et al., 1998; Weng et al., 1996; Villamil et al., 1995).

A liga AA 2024 é muito usada, entretanto o problema relacionado à corrosão, principalmente à corrosão por pites, faz com que haja a necessidade de desenvolvimento de tratamentos de superfície para retardar o processo de degradação (Rodrigues et al., 1997).

Devido aos problemas relacionados à corrosão, processos de tratamento de superfícies metálicas são utilizados para a proteção das ligas de alumínio. Para esses materiais, os tratamentos mais utilizados são a fosfatização e a cromatização. Revestimentos de conversão de fosfato tricatiônico são os mais utilizados e são constituídos por aditivos como níquel, zinco e manganês. Esses elementos e, principalmente, o níquel, são causadores de problemas de saúde e ambientais (Rodrigues et al., 1999; Tusi, et al.,

2005; Alexander et al., 2003; Felhosi e t al., 2002).

O processo de cromatização utiliza, em sua composição, o crômio hexavalente, que é associado a problemas carcinogênicos. Apesar de os processos de cromatização e fosfatização apresentarem problemas ambientais e afetarem a saúde humana, eles são, atualmente, os que têm maior eficiência, justificando seu uso (Rodrigues et al., 1999; Tusi, et al., 2005; Alexander et al., 2003; Felhosi e t al., 2002).

Para que a eficiência desses processos de proteção já mencionados seja melhorada, normalmente são utilizados pré-tratamentos como: banho ácido, banho alcalino e uso de soluções contendo fluoretos (Rodrigues et al., 1998).

O banho ácido e de fluoretos são utilizados para que haja homogeneização superficial por meio da ruptura do óxido de alumínio da superfície, para posterior formação de um novo óxido mais

homogêneo, que implicará uma melhora no processo de proteção, quando forem aplicados os processos de tratamento de superfície (Weng et al., 1996; Villamil et al., 1995).

O uso de banhos alcalinos, em peças de alumínio, dissolve os precipitados existentes na superfície do alumínio, devido à formação dos hidróxidos dos elementos presentes no precipitado, que, geralmente, são solúveis, diminuindo, ou até extinguindo, a heterogeneidade da superfície, favorecendo a formação de um novo filme de óxido de alumínio mais resistente e homogêneo, o que aumentará a eficiência da formação das camadas protetoras dos processos de cromatização e fosfatização (Weng et al., 1996). Esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de corrosão da liga de alumínio AA 2024-T3 pré-tratada com desengraxante alcalino e revestida com moléculas auto-organizáveis.

2. Materiais e métodos

Preparação das amostras

A superfície da liga de alumínio AA 2024-T3 com área geométrica de 0,28 cm², cuja composição química

é apresentada na Tabela 1, foi lixada sequencialmente com lixas de SiC de #600 e #1200, enxaguada com água e

etanol, em um sonicador, e seca com ar quente.

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

(*) - Concentração em ppm.

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

Pré-tratamento desengraxante

As amostras da liga de alumínio AA 2024-T3, após serem lixadas, foram

imersas em uma solução de desengraxante alcalino em três diferentes concentra-

ções: 0,5%, 2,5% e 5%, durante 5 minutos a 25 ± 2°C.

Obtenção do Filme de SAM

A formação do filme de moléculas auto-organizáveis (SAM) na superfície

da liga AA 2024-T3 foi realizada por imersão dos eletrodos em solução aquosa

de 90 mgL⁻¹ de alcanodifosfonado, a 30 ± 2 °C durante 30 minutos.

Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica da liga de alumínio em três condições não tratada (AA2024 - T3), com pré-tratamento (PT) com desengraxante (0,5%, 2,5% e 5%) (AA2024 - T3 + PT) e com pré-tratamento (0,5%, 2,5% e 5%) com SAM (AA2024 - T3+PT+SAM) foi realizada em uma solução naturalmente aerada de Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ com pH = 4, ajustado

com solução-tampão de biftalato de potássio 0,1 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹, a 20°C.

Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos. Um fio de platina como contraeletrodo e eletrodo sulfato mercurioso Hg/Hg₂SO₄ (ESM) como referência. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador de frequência (Gamry modelo EIS

300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300®.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi executada na faixa de 10 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) em relação ao potencial de corrosão. As curvas de polarização potenciodinâmica anódicas foram obtidas com velocidade de varredura de 1 m.Vs⁻¹.

3. Resultados e discussão

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para avaliar a resistência à corrosão, em condições estacionárias, das amostras de alumínio com pré-tratamento com e sem SAM.

Na Figura 1, é apresentado o diagrama de Nyquist obtido para amostras da liga AA 2024-T3 sem e

com o pré-tratamento com desengraxante e moléculas auto-organizáveis.

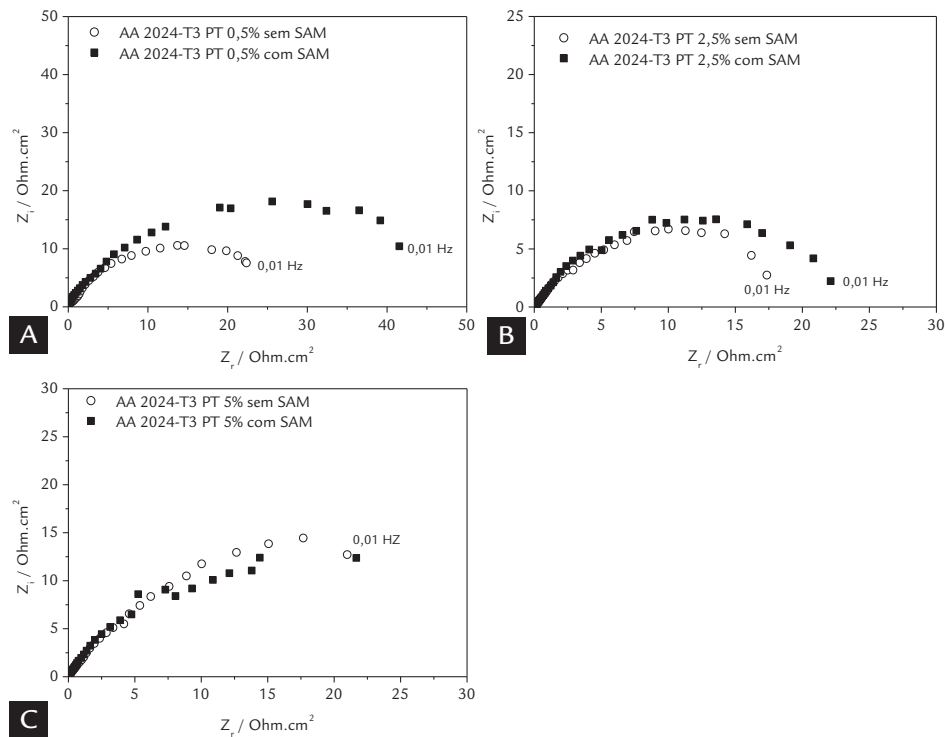
Observa-se, na Figura 1, que as amostras tratadas com SAM apresentaram maiores valores de impedância, indicando que o tratamento da superfície do alumínio com moléculas auto-organizáveis aumentou a resistência à corrosão do metal-base

para todas as concentrações de desengraxante estudadas, entretanto, para a concentração de 0,5% de desengraxante, os resultados de impedância foram melhores.

A comparação dos resultados de impedância, para os sistemas estudados, é apresentada na Figura 2.

No diagrama de Nyquist da Fi-

Figura 1
Diagramas Nyquist obtidos em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, pH = 4 para a liga de alumínio AA 2024-T3 pré-tratada com (A) desengraxante 0,5% (B) 2,5% e (C) 5% com e sem SAM.



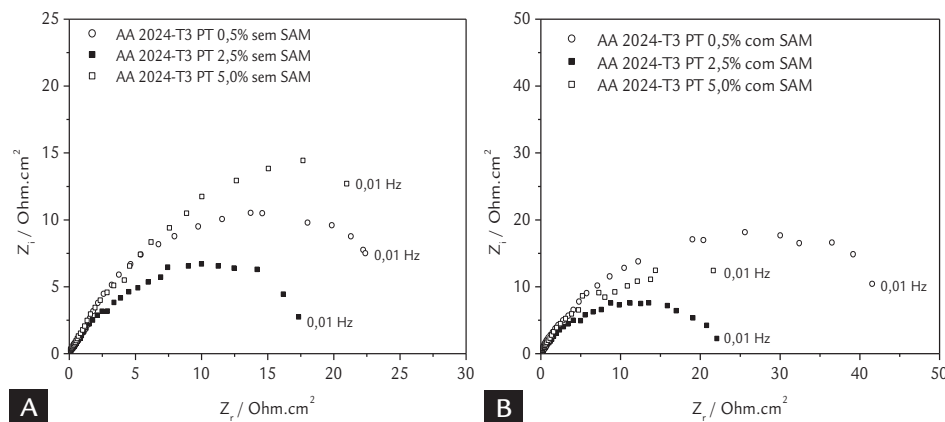
gura 2 (A), é possível observar que a amostra de alumínio que recebeu o tratamento com desengraxante 5% apresentou maiores valores de impedância e o pré-tratamento de desengraxe, com a concentração de 2,5%, apresentou os valores mais baixos de impedância. Tal comportamento sugere que, em concentrações mais

elevadas, o desengraxante, torna a superfície metálica mais homogênea, fazendo com que os valores de impedância aumentem.

A aplicação de SAM, na superfície da liga de alumínio AA 2024-T3, altera o comportamento de impedância das amostras pré-tratadas, como mostra o diagrama de Nyquist

da Figura 2 (B). Os resultados obtidos para as amostras tratadas com desengraxante, nas concentrações de 0,5% e 5% ficaram bastante próximos. As amostras pré-tratadas com desengraxante, na concentração de 2,5% mostraram-se menos resistentes à corrosão.

Figura 2
Diagramas de Nyquist obtidos para a liga de alumínio AA 2024-T3 em solução Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, pH = 4, com pré-tratamento desengraxante, nas concentrações de 0,5%, 2,5% e 5%. (A) Sem SAM. (B) Com SAM.



Polarização potenciodinâmica anódica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados após os ensaios de impedância e os resultados são apresentados na Figura 3.

Na Figura 3, é possível observar que a amostra de alumínio AA 2024 – T3 somente polida apresenta valores de

densidade de corrente menores, podendo ser considerado passivo na faixa de potencial varrida. A amostra pré-tratada com desengraxante apresentou elevação da densidade de corrente, sugerindo que o pré-tratamento esteja ativando a superfície do alumínio. A aplicação do SAM

na superfície do metal pré-tratado, promove uma diminuição nas densidades de corrente, quando comparadas às amostras não tratadas com SAM, mas desengraxadas. Esses resultados sugerem que o filme de SAM melhora as propriedades de corrosão do metal-base desengraxado.

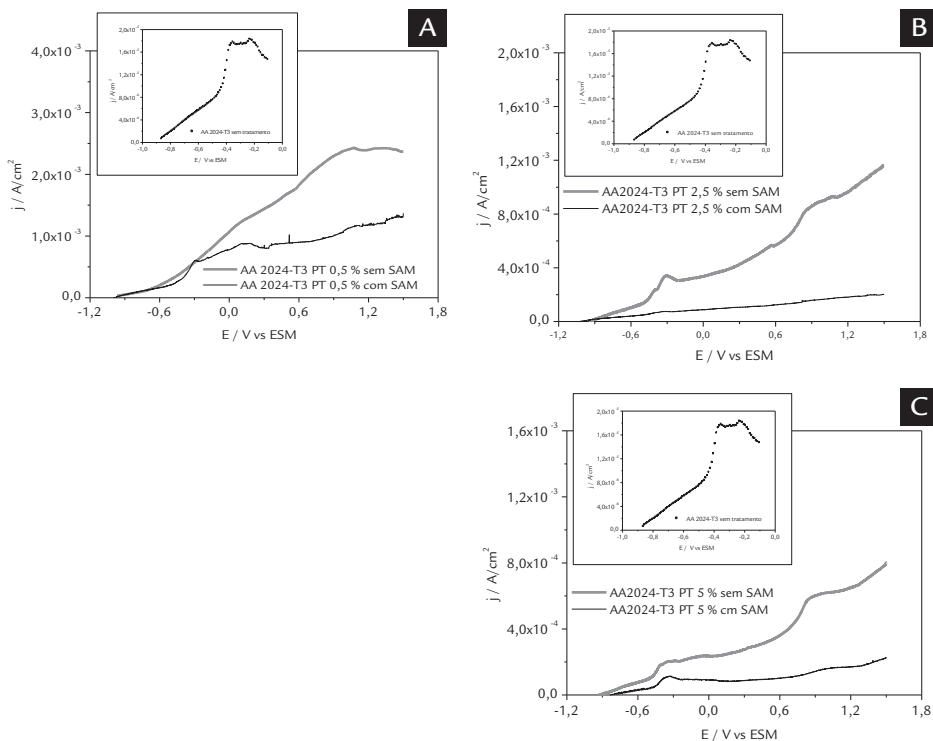


Figura 3 Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga AA 2024 – T3 sem e com pré-tratamento desengraxante de concentração igual a (A) 0,5%, (B) 2,5% e (C) 5% com e sem deposição de SAM em meio de Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ pH = 4.

Microscopia óptica

Foram realizados ensaios de microscopia óptica após o pré-tratamento com desengraxante alcalino e, também, após o tratamento com moléculas auto-organizáveis. Na Figura 4, é mostrada a morfologia da superfície da amostra de alumínio AA 2024 – T3, após o polimento.

Observa-se que existem pontos es-

curros denominados precipitados, que são formados durante o processo metalúrgico de obtenção da liga de alumínio.

A seguir, a Figura 9 apresenta a morfologia superficial da amostra de alumínio pré-tratada com desengraxante alcalino 0,5 %, 2,5 % e 5 % não tratada e tratada com SAM.

Observa-se, a partir das Figuras

5 (A), 5(B) e 5(C), que, apesar de ainda existirem precipitados na superfície da liga de alumínio, o aumento da concentração de desengraxante torna a superfície mais homogênea, pois uma menor quantidade de precipitados pode ser observada com o aumento da concentração, possivelmente devido à eficiência na dissolução de precipitados.

4. Conclusão

Os resultados eletroquímicos mostraram que o pré-tratamento com desen-

graxante alcalino, nas concentrações de 2,5% e 5%, promoveu a dissolução dos

precipitados na superfície da liga de alumínio 2024 –T3.

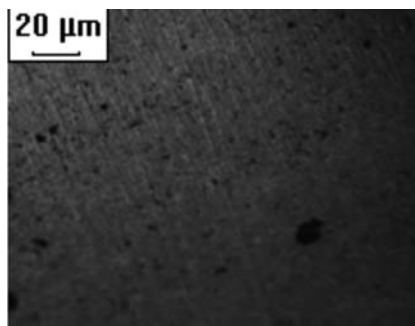


Figura 4 Micrografia da superfície de amostras de alumínio AA 2024 – T3 somente polido com aumento de 100 vezes.

A adição de SAM, na amostra, melhora as condições da amostra pré-tratada,

porém o aumento da resistência à corrosão não foi tão significativo quanto

o esperado.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, a FAPESP, a Fundação

Araucária, a CAPES e a FINEP, pelo su-

porte financeiro destinado a essa pesquisa.

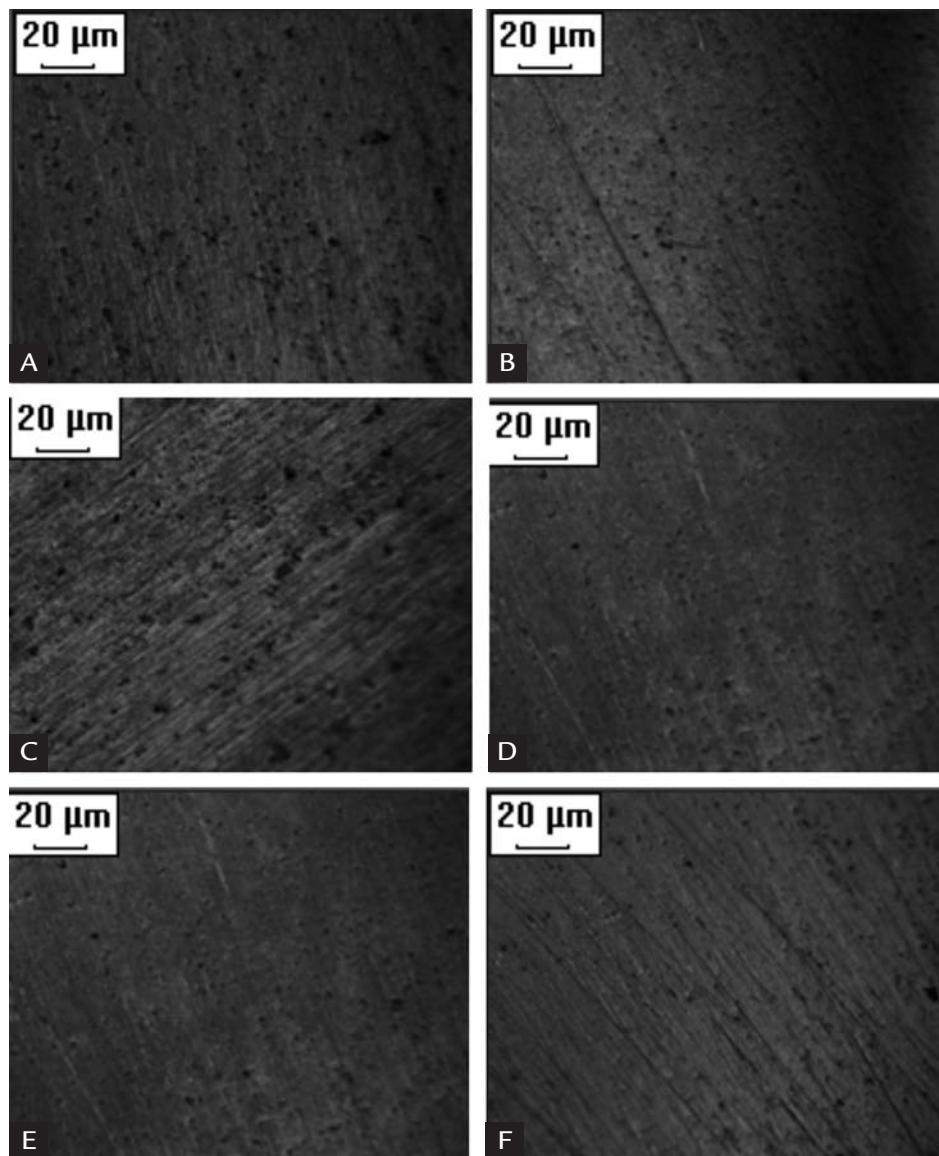


Figura 5
Micrografias da superfície de amostras de alumínio AA 2024 - T3 pré-tratadas (PT) com desengraxante alcalino 0,5% sem SAM (A) e com SAM (B), com desengraxante alcalino 2,5% sem SAM (C) e com SAM (D) e com desengraxante alcalino 5% sem SAM (E) e com SAM (F). Aumento de 100 vezes.

6. Referências bibliográficas

- ALEXANDER, M. R. et. al. The surface chemistry of aluminum and its influence on chemisorption of organic molecules, submission to ASST, 2003.
- FELHOSI, I. L. et al. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, 47, p. 2335-2340, 2002.
- GENTIL, V., Revestimentos: limpeza e preparo de superfícies. *Corrosion*. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1987. Cap. 20, p. 318-353.
- RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L., ZERBINO, J. O. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. In: EMCR - INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH. Trento - Itália, 1997.
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, v.33, n. 3, p. 211-213, 1998.

- RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Análise da resistência do filme inibidor de benzotriazol formado sobre a superfície do aço inoxidável tipo 304 em meio de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, SIBEE, 11. Alagoas, 1999, p. 547-550.
- TUSI, M. M. et. al. Investigação de camadas auto-organizadas como inibidores de corrosão de ligas de alumínio. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, SIBEE, 15. Londrina, 2005.
- VILLAMIL, R. F. V., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. O efeito sinérgico do benzotriazol e do dodecil sulfato de sódio na inibição da corrosão do aço 304 em H_2SO_4 2 M, In: ABRACO - CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO / IMCORR-RIO - INTERNATIONAL MEETING ON CORROSION SCIENCE E CONTROL TECHNOLOGIES. Rio de Janeiro, 20 a 24/ 11, 1995.
- WENG, D. et. al. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 88, 147-156, 1996.

Artigo recebido em 13 de janeiro de 2011. Aprovado em 22 de novembro de 2011.