INTERCORR2008_169

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da otimização do tempo de nucleação de monocamadas auto-organizáveis para ligas de alumínio AA – 3003

Everton Carlos Gomes[1], Everson do P. Banczek[2], Isolda Costa[3], Maico Taras da Cunha[4] e Paulo R. Pinto Rodrigues[5]

Abstract

This work aims to optimize the time of self-organization self-organized monolayers (SAM's, Self-Assembled Monolayers) on the surface of the aluminum alloy AA-3003 with the purpose of replacing industrially chromate conversion coating on this kind of alloy. The maximum concentration of SAM used (alcano difosfonato) for treatment of the surface of the alloy was 0.3 g L^{-1}. The electrolyte used to evaluate the corrosion resistance of aluminum alloy layers with self-organized was a solution 0.5 mol L^{-1} Na_2SO_4, buffered at pH = 4. The tests were performed at a temperature of (25 ± 2)°C, using open circuit potential circuit measurements, potentiodynamic anodic polarization, cronoamperometric, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy and Langmuir isotherm study. The results of polarization showed that SAM presents excellent inhibitory action, about 80%. The diagrams of EIS confirmed the results obtained. The Langmuir isotherm showed the staudied SAM presented a free energy of adsorption of the order of -13.6 kJ mol^{-1}, suggesting a chemical interaction in interphase AA-3003 / SAM. The new system of self-organization electrochemical is faster than the system of self-organization in solution quoted in the literature.

Key words: Self-Assembled Monolayers, corrosion, inhibitor, aluminium, chromate conversion coatings

Resumo

Este trabalho tem como objetivo aperfeiçoar o tempo de auto-organização monocamadas auto-organizadas (SAM's, Self-Assembled Monolayers) na superfície da liga de alumínio AA-3003, com finalidade de substituir industrialmente a cromatização deste tipo de liga. A concentração máxima da SAM utilizada (alcano difosfonato) para tratamento da superfície da liga foi de 0,3 g L^{-1}. O meio empregado para avaliar a resistência à corrosão da liga de alumínio com camadas auto-organizadas foi uma solução 0,5 mol L^{-1} Na_2SO_4, tamponada a pH = 4. Os ensaios experimentais foram realizados à temperatura de (25 ± 2)ºC, empregando-se medidas de: potencial a circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica, cronoamperométricas, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica, estudos da isoterma de Langmuir. Os resultados de polarização mostraram que a SAM

[1] Graduado em Química -Universidade Estadual do Centro Oeste;
[2] Doutorando, Químico-IPEN;
[3]Mestrado, Químico- Universidade Estadual do Centro-Oeste;
[4] Doutorado, Engenharia de Materiais- Pesquisadora IPEN;
[5]Doutorado, Química-Professor Unicentro.

apresenta excelente ação inibidora, cerca de 80 %. Os diagramas de EIE confirmaram os resultados obtidos. A isoterma de Langmuir mostrou que a SAM utilizada apresentou uma energia livre de adsorção da ordem de -13,6 KJ mol^{-1}, sugerindo uma interação de natureza química na interfase AA-3003/SAM. O novo sistema de auto-organização eletroquímico é mais rápido que o sistema de auto-organização em solução citado na literatura.

Palavras-chave: Monocamadas auto-organizáveis, corrosão, inibidor, alumínio, cromatização

1. Introdução

Diversos processos de revestimentos protetores de materiais ferrosos e não ferrosos tem sido desenvolvidos [1-3], com o intuito de se obter revestimentos com propriedades mecânicas e físico-químicas que venham a satisfazer as exigências econômicas e industriais requeridas, como por exemplo, minimizar o impacto ambiental durante este processo de revestimento ou até criar uma camada de proteção inibidora [4-8] de elevada eficiência e durabilidade no metal base.

Particularmente a fosfatização e cromatização de metais é uma técnica tradicional no tratamento de superfícies metálicas, utilizada para várias aplicações em diferentes campos industriais.

Desenvolver um novo tratamento de superfície alternativo ao processo de cromatização é de grande interesse. Em nosso grupo de pesquisa vem sendo estudada (12) a aplicação de novas moléculas orgânicas chamadas de SAM (*self-assembled monolayers*), ou seja, monocamadas auto-organizadas [9,10,11] como um substituto em potencial ao processo de cromatização de peças de alumínio. O SAM são agregados moleculares organizados com afinidade específica por um substrato metálico, ou seja, via adsorção [10,11]. No caso do alumínio e suas ligas, os melhores resultados obtidos são com os alcano disfosfonados (9-11) que possuem afinidade pelo óxido de alumínio.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito de camadas auto-organizadas na resistência à corrosão da liga de alumínio AA-3003, utilizando um método alternativo aos métodos apresentados na literatura [9].

2. Procedimento Experimental

A composição nominal (% em massa) da liga de alumínio AA-3003 utilizada como eletrodo de trabalho é: 1% a 1,5 % Mn, 0,1% Zn, 0,05%-0,20% Cu, 0,7% Fe, 0,6% Si e q.s.p. 100% Al.

A principal aplicação desta liga é na fabricação de embalagens para alimentos e de utensílios domésticos, sendo de considerável importância comercial.

Discos com área média de 1 cm^2 foram obtidos da liga AA-3003 destes foram preparados eletrodos de trabalho estabelecendo-se contacto com fio de cobre, seguido por embutimento em resina epóxi de cura a frio. Antes de todos os ensaios, a superfície externa dos eletrodos foi sucessivamente lixada com papéis de SiC #120, #220, #320, #400, #600 e 1200. Em seguida, o eletrodo foi desengraxado com uma solução de álcool etílico em banho de ultra-som por cerca de 15 minutos.

A célula eletroquímica utilizada possui a configuração de três eletrodos: trabalho, referência e contra-eletrodo. O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi o eletrodo de sulfato mercuroso (ESM), e o contra-eletrodo empregado foi uma placa de platina de grande área.

O meio de ensaio empregado para avaliar a resistência à corrosão da liga de alumínio em duas condições, sem e com monocamada auto-organizável, foi à solução de Na_2SO_4

0,5 mol L^{-1}, tamponada a pH = 4. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada. Os ensaios foram realizados à temperatura de (25 ± 2)ºC.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato PC4 300 e um freqüencimetro EIS 300 da Gamry Instruments.

As micrografias ópticas foram realizadas por meio de um microscópio Olympus, modelo BX 44.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a curva de variação do potencial a circuito aberto da liga AA-3003 nas duas condições, sem e com SAM, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4.

As oscilações observadas na Figura 1 podem estar relacionadas a fenômenos de auto-organização de moléculas da superfície da liga, após imersão no meio eletrolítico.

A Figura 2 mostra a curva de variação do potencial a circuito aberto da liga AA-3003 nas duas condições, sem e com SAM, com auto-organização eletroquímica, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4.

As curvas de polarização anódica para as superfícies de alumínio com os dois tipos de ancoragem para o SAM, são mostradas na Figura 3.

As curvas de polarização anódica da Figura 3 evidenciam a ação inibidora da monocamada auto-organizável, nos dois casos de ancoragem, na corrosão da liga AA-3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4, por todo o intervalo de potencial estudado. Nota-se a inversão da diminuição da densidade de corrente em alguns trechos de potencial em relação aos dois casos de ancoragem, entretanto nada significativo, podendo se concluir que os dois tipos de ancoragem são eficientes.

A Figura 4 mostra as curvas de polarização anódica para a liga de alumínio AA-3003 em diferentes tempos de E_{Corr} aplicado para o tratamento com auto-organização eletroquímica da SAM, em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4.

Utilizando-se a equação I, calcula-se a eficiência inibidora (θ) da oxidação da liga no potencial (E) de + 0,8 V vs. ESM, encontrando uma eficiência praticamente da mesma ordem de grandeza para os dois sistemas de ancoragem quando se utilizou [SAM] = 0,3 g L^{-1}; θ = 76,5 % para a auto-organização em solução e θ = 78,5 % para a eletroquímica.

$$\theta = \frac{(j_{s/\,sam} - j_{c/sam})}{j_{s/\,sam}} \times 100 \qquad \textbf{(Equação I)}$$

A ancoragem eletroquímica permite que a auto-organização da monocamada na superfície do alumino seja feita mais rapidamente, em nossos ensaios em até 2 horas contra a ancoragem a quente que demora no mínimo 12 horas.

A adsorção de monocamadas ocorre via isoterma de Langmuir [4], equação 2. Para a verificação desta isoterma foram levantas curvas de polarização anódica para diferentes concentrações de SAM e calculada a eficiência inibidora (θ) pela equação 1 no E = + 0,8 V vs. ESM, os resultados são apresentados na tabela 1.

$$\left(\frac{[SAM]}{\theta}\right) = \frac{1}{k_{ads}} \times [SAM] \qquad \textbf{(Equação 2)}$$

Na Figura 5 são apresentados os resultados em relação à isoterma de Langmuir. Os resultados da Figura 5 mostram que o sistema de adsorção do SAM sobre a liga de alumínio AA-3003 segue a isoterma de Langmuir, apresentando uma energia livre de adsorção da ordem de -13,5 kJ mol^{-1}, sugerindo uma adsorção química [4-5].

Na Figura 6 são apresentados os diagramas da espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos para uma sobretensão anódica de + 100 mV em relação valor de E_{corr} para a liga AA – 3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4 .

Os diagramas de Nyquist da Figura 6 mostram impedâncias muito maiores e os de ângulo de fase, a ocorrência do pico de ângulo de fase em freqüências maiores, para as com camada auto-organizável. Estes resultados indicam maior resistência à corrosão da superfície tratada com auto-organização da SAM em solução, em comparação à sem tratamento.

Esses resultados evidenciam a interação das moléculas auto-organizáveis com o óxido superficial sobre a liga AA-3003, aumentando suas características protetoras.

Na Figura 7 são apresentados os diagramas da espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos e aplicando-se o E_{corr} durante 2 horas para o tratamento de auto-organização eletroquímico para a liga AA – 3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4 .

Os diagramas de Nyquist da Figura 7 mostram impedâncias para valores muito maiores e os de ângulo de fase, a ocorrência do pico de ângulo de fase em freqüências maiores, para as com camada auto-organizável eletroquimicamente. Estes resultados indicam que o tratamento com auto-organização eletroquímica da SAM leva um menor tempo para sua auto-organização na superfície metálica e mantendo a mesma resistência à corrosão em comparação ao sistema de auto-organização em solução. Estes resultados indicam uma maior resistência à corrosão da superfície tratada com auto-organização da SAM eletroquimicamente, em comparação à sem tratamento.

Esses resultados evidenciam a interação das moléculas auto-organizáveis com o óxido superficial sobre a liga AA-3003, aumentando suas características protetoras.

4. Conclusões

(1) A aplicação de SAM na superfície da liga AA 3003, permiti uma excelente ação inibidora de corrosão para esta liga em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4;
(2) Os dois tipos de ancoragem de SAM utilizados neste trabalho deram resultados semelhantes minimizando a densidade de corrente por todo o trecho de potencial anódico estudado;
(3) A eficiência para [SAM] = 0,3 g L^{-1} nos dois sistemas de ancoragem foi praticamente da mesma ordem de grandeza, $\theta = (75,5 \pm 1)\%$;
(4) A geração de monocamada na superfície da liga AA 3003 seguiu a isoterma de Langmuir com uma ΔG_{ads} = -13,5 kJ mol^{-1}, sugerindo ser uma adsorção química;
(5) Devido ao menor tempo gasto para auto-organização da SAM, o melhor sistema de ancoragem é o eletroquímico.

5. Agradecimentos

À Fundação Araucária (PR), à Fapesp (SP), ao CNPq e a Finep pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

6. Referências bibliográficas

[01] D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis and H. Boehni, Corrosion and Protection Characteristics of Zinc and Manganese Phosphate Coatings, Surface and Coatings Technology, 88, 147-156, (1996).

[02] V. Gentil, Corrosion, Cap. 20 – Revestimentos: Limpeza e preparo de superfícies, Ed. Blucher, p. 318-353, 1987.

[03] B Muller, and Foster, Derivatives of Phosphoric and acid Phosphoric as corrosion inhibitors for Zinc Pigments, Corrosion Science, V. 38, No. 7, p.1103-1108, (1996).

[04] P. R. P. Rodrigues, A. H. P. de Andrade e S. M. L. Agostinho –Benzotriazole as corrosion inhibitor for 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H_2SO_4, British Corrosion Journal, vol.33, no. 3, pp. 211-213, (1998).

[05] R. F. V. Villamil, P. R. P. Rodrigues e S. M. L. Agostinho – O efeito sinérgico do benzotriazol e do dodecil sulfato de sódio na inibição da corrosão do aço 304 em H_2SO_4 2 M, Trabalho na integra nos anais do 18o Congresso Brasileiro de Corrosão / ABRACO – International meeting on corrosion science e control technologies/IMCORR-RIO/95, Rio de Janeiro – R.J., 20 a 24/ 11, (1995).

[06] P. R. P. Rodrigues, S. M. L. Agostinho e J. O. Zerbino – Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole, Trabalho publicado nos anais do International Symposium on Electrochemical methods in Corrosion Research –EMCR97, Trento – Itália, 25 a 29 de agosto, (1997).

[07] Paulo R. P. Rodrigues e Sílvia M. L. Agostinho- Análise da resistência do filme inibidor de benzotriazol formado sobre a superfície do aço inoxidável tipo 304 em meio de H_2SO_4 2 $mol.L^{-1}$., XI SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, P054, pp. 547-550, 05 a 09/ 04/, Maragogi- Alagoas, Brasil, (1999).

[08] J. BREGNIAN - Corrosion Inhibitors - The Macnúhan Company, Nova York, (1963).

[09] F. Schreiber- Structure and growth of self-assembling monolayers - Progress in Surface Science. 65:151-256, 2001

[10] M. R. Alexander*, T. A. Lewington, T. T. Foster, G. E. Thompson, G. J. Leggett† and E. McAlpine - The surface chemistry of aluminum and its influence on chemisorption of organic molecules, submission to ASST 2003.

[11] Il. Felhosi, J.t Telegdi, G. Palinka´s, E. Kalman - Kinetics of self-assembled layer formation on iron, Electrochimica Acta, 47, p. 2335-2340, 2002.

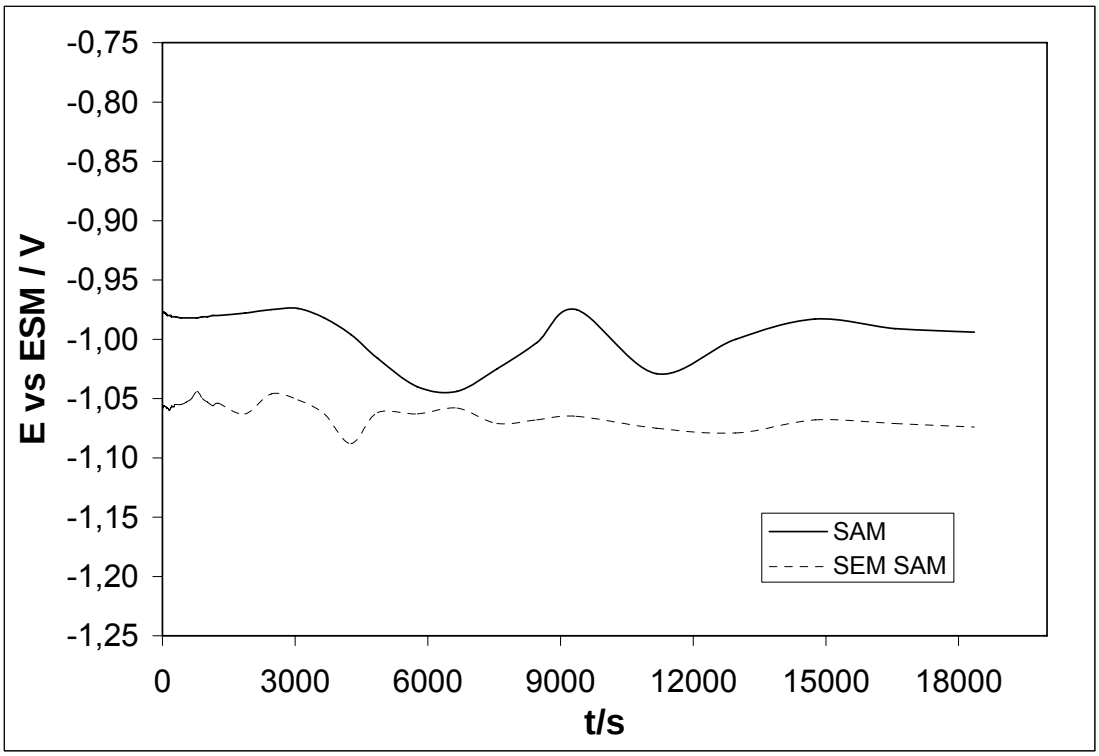


FIGURA 1 – Curvas de potencial de circuito aberto para a liga AA – 3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(----) sem SAM;
(—) após o tratamento com auto-organização em solução, ou seja, com SAM na superfície da liga de alumínio.

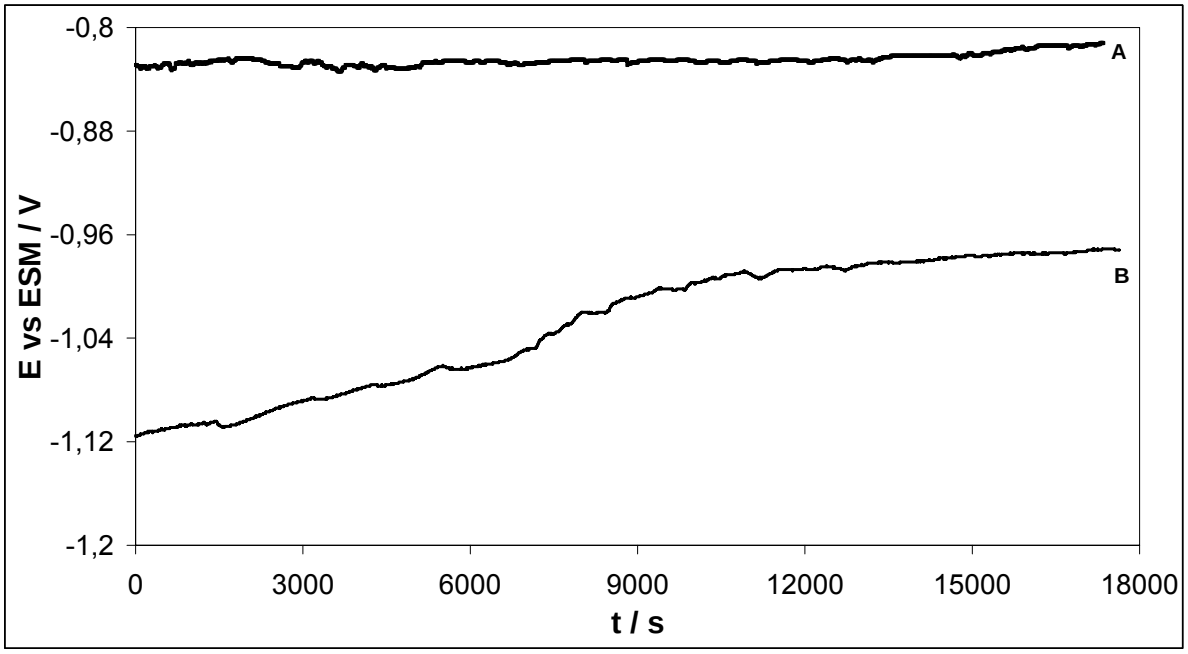


FIGURA 2 – Curvas de potencial de circuito aberto para a liga AA – 3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(A) após o tratamento com auto-organização eletroquímica, ou seja, com SAM na superfície da liga de alumínio.
(B) sem SAM;

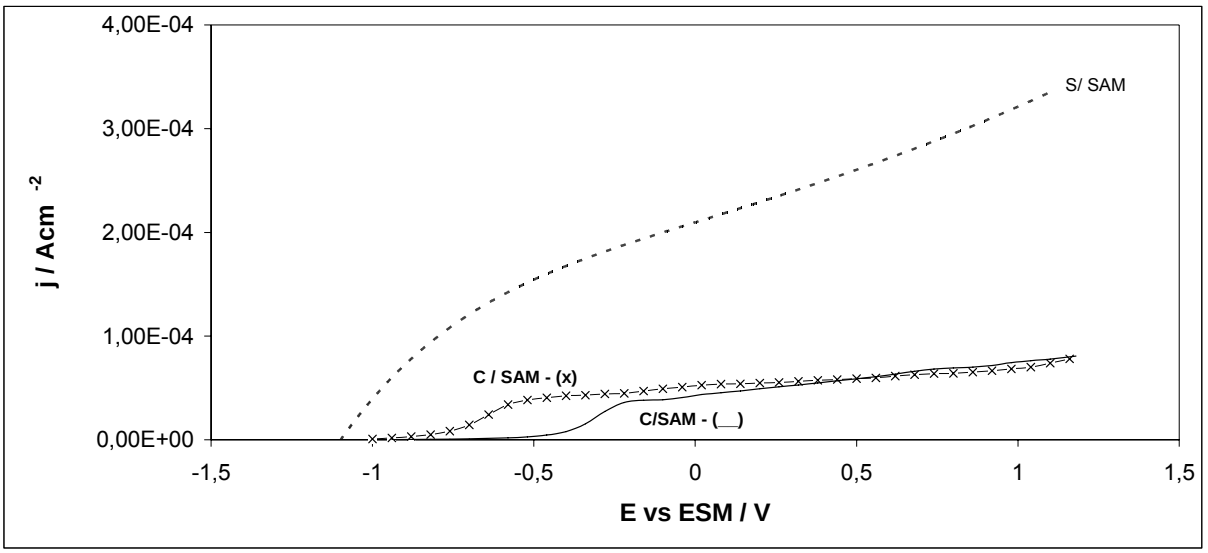


FIGURA 3 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para a liga AA–3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(----) sem SAM;
(—) após o tratamento com auto-organização em solução, ou seja, com SAM na superfície da liga de alumínio;
(-x-) após o tratamento com auto-organização eletroquímica, ou seja, com SAM na superfície da liga de alumínio;

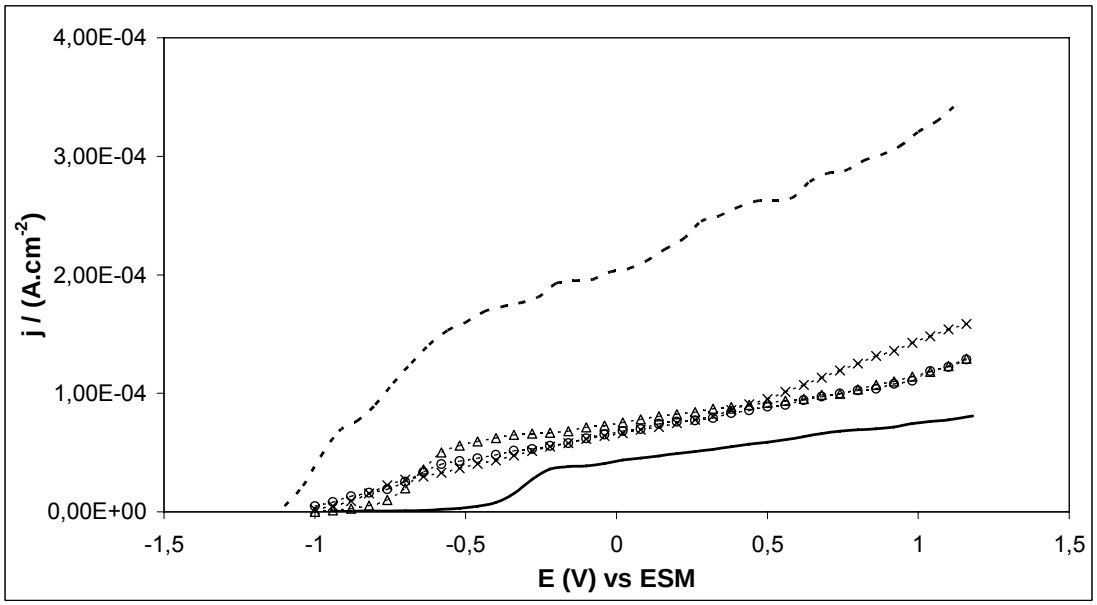


FIGURA 4 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para a liga AA–3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(----) sem SAM;
(-x-) após o tratamento com auto-organização eletroquímica com E_{Corr} aplicado durante 1 minuto, ou seja com SAM na superfície da liga de alumínio;
(-o-) após o tratamento com auto-organização eletroquímica com E_{corr} aplicado durante 15 minuto, ou seja com SAM na superfície da liga de alumínio;
(-Δ-) após o tratamento com auto-organização eletroquímica com E_{corr} aplicado durante 2 horas, ou seja com SAM na superfície da liga de alumínio;
(—) após o tratamento com auto-organização em solução, ou seja, com SAM na superfície da liga de alumínio durante 12 horas;

Tabela 1 - Eficiência inibidora (θ) da SAM para a liga AA–3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4.

[SAM] x 10^{-4} / g L^{-1}	**θ (%)**
300	78,5
200	69,1
100	65,8
75	57,3
50	51,7

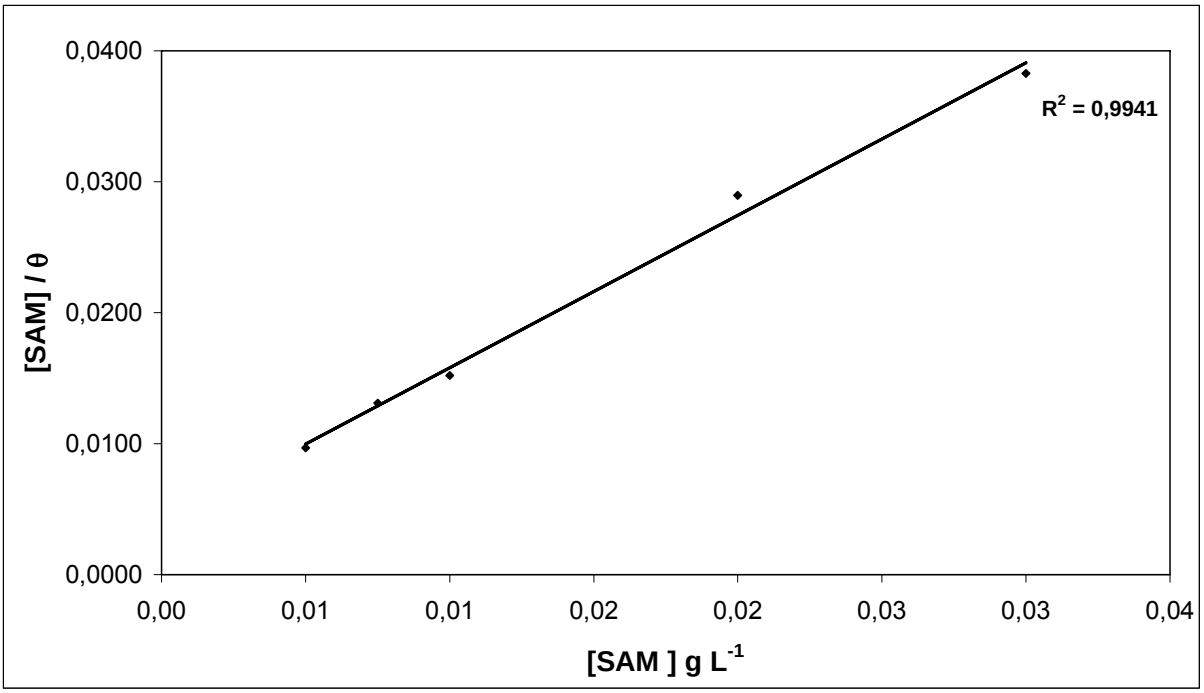
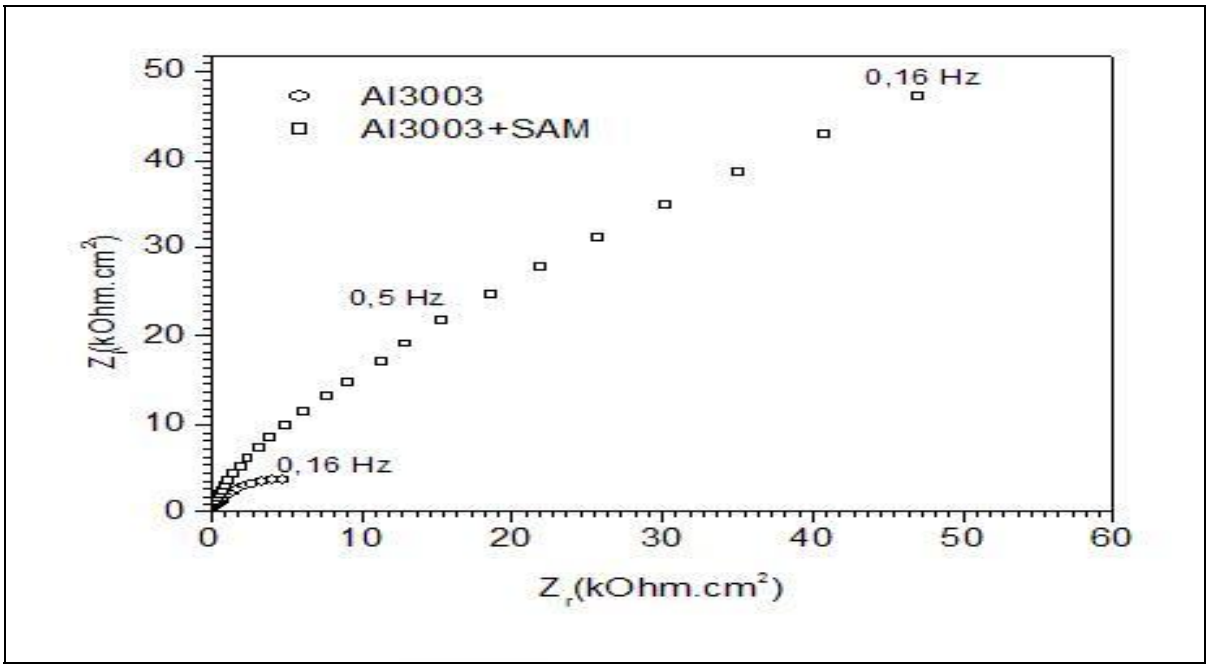
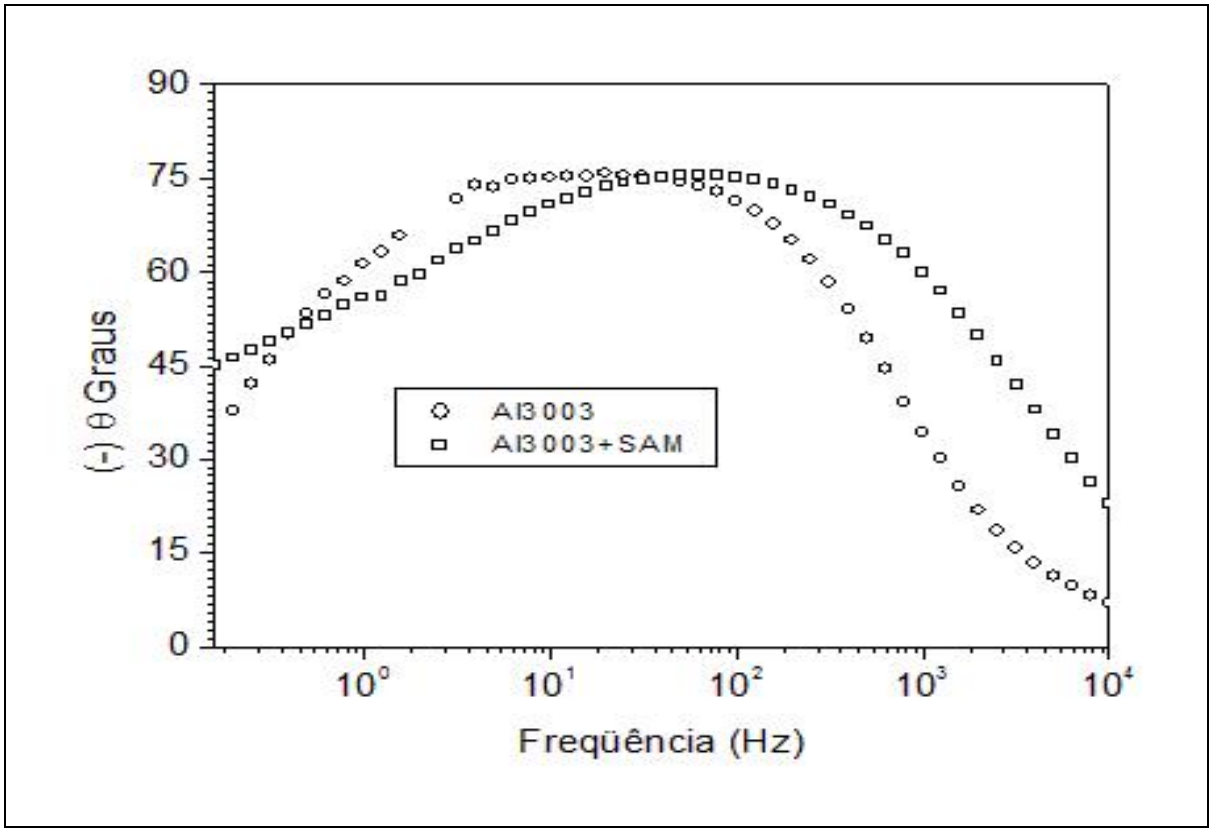


FIGURA 5 – Isoterma de adsorção de Langmuir para a adsorção de SAM sobre a liga AA 3003 em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4.

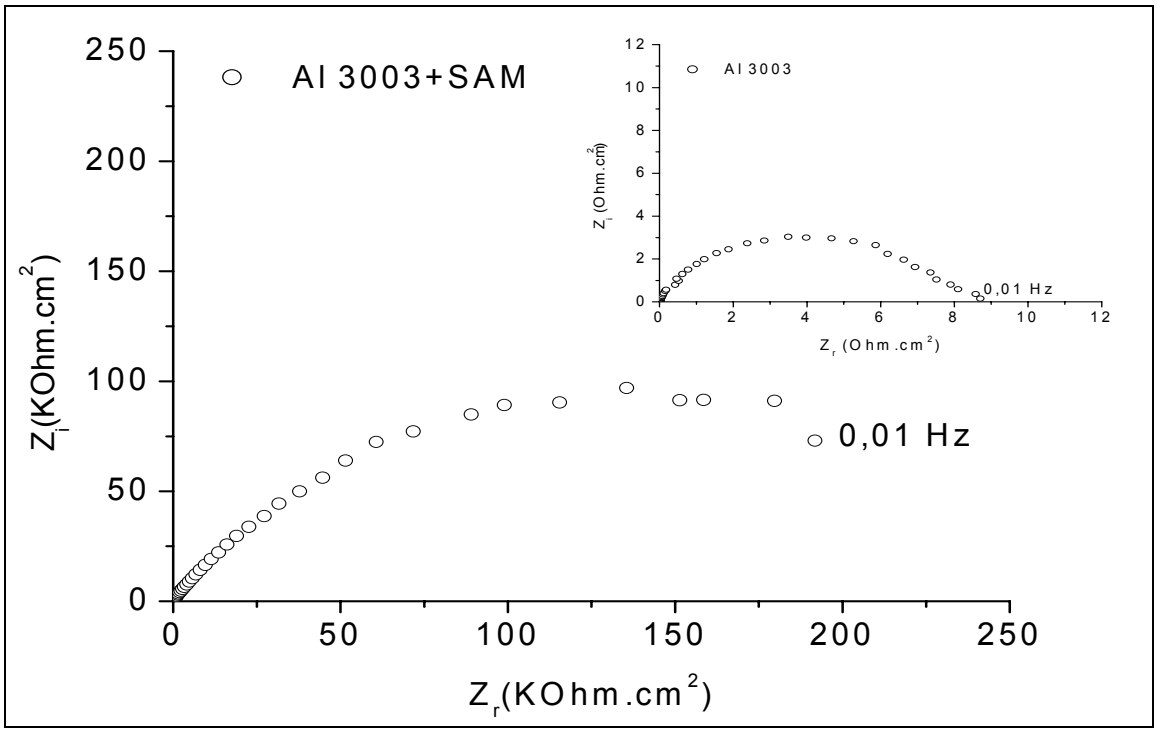


(a)

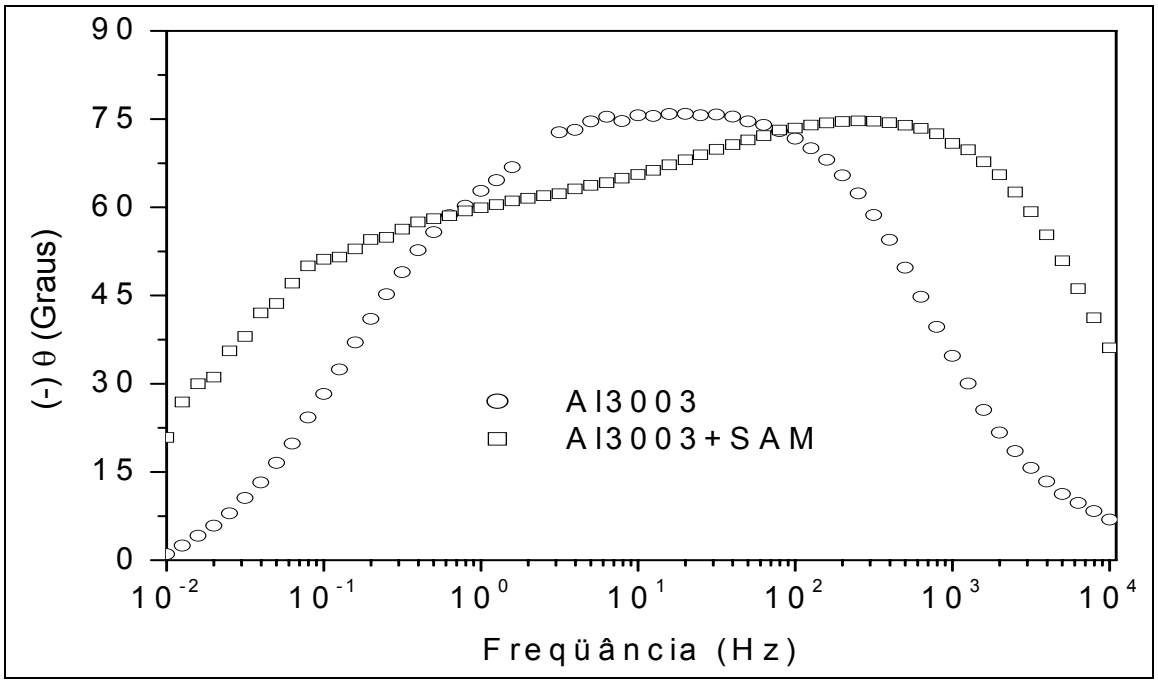


(b)

FIGURA 6 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) de ângulo de fase de Bode para a liga AA 3003, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(◊) sem SAM;
(□) com SAM após o tratamento com auto-organização em solução.



(a)



(b)

FIGURA 7 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) de ângulo de fase de Bode para a liga AA 3003, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, pH = 4:
(○) sem SAM;
(□) com SAM após o tratamento com auto-organização eletroquímico.