

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

Estudo eletroquímico de revestimentos orgânicos derivados de óleos vegetais: Eoc, LP, CP, EIS, LEIS e SVET

Jéssica V. Nardeli^a, Cecilio S. Fugivara^b, Fatima Montemor^c, Assis V. Benedetti^b

Abstract

The anticorrosive properties of organic coatings applied to aluminum alloy (ASTM Al 1200 H14) were investigated by localized and conventional electrochemical techniques. The coatings were obtained from crambe oil-modified with trimethylolpropane (TMP) and phthalic anhydride, and mixed with hexamethylene diisocyanate and oxygenated solvents such as ethyl acetate + ethyl acetate glycol in proportions of 1: 2 or 1: 3, respectively. The coatings were applied on the Al alloy surface. Localized electrochemical techniques showed that the coating produced in a proportion 1:2 presented a better performance in NaCl solution, suggesting a mechanism of self-healing whereas in a proportion 1:3 ratio showed filiform corrosion after 12 h test. In long-term tests, the coating produced in a proportion 1:3 showed better performance against corrosion.

Keywords: ASTM 1200 Al alloy, coatings, corrosion, LEIS, SVET.

Resumo

As propriedades anticorrosivas de revestimentos orgânicos naturais aplicados na liga de alumínio (ASTM Al 1200 H14) foram investigadas por técnicas eletroquímicas localizadas e convencionais. Os revestimentos foram obtidos a partir de óleo de crambe modificado com trimetilolpropano (TMP) e anidrido ftálico e misturado com diisocianato de hexametileno e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etil glicol, em proporções de 1:2 ou 1:3 respectivamente. Os revestimentos foram aplicados na superfície da liga de Al. O revestimento produzido na proporção 1:2 apresentou melhor desempenho na solução de NaCl com técnicas localizadas, sugerindo um mecanismo de auto cura, enquanto que o com proporção 1:3 apresentou corrosão filiforme após 12 h de teste. Nos testes de longa duração, o revestimento produzido na proporção 1:3 apresentou melhor performance contra a corrosão.

Palavras-chave: Liga de Al ASTM 1200, revestimentos, corrosão, LEIS, SVET.

^a Doutoranda em Química (Físico-Química) - UNESP, Instituto de Química de Araraquara, Brasil.

^b Doutor em Química - Professor na UNESP, Instituto de Química de Araraquara, Brasil.

^c Doutora em Química - Professora no IST, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal.

Introdução

Uma das principais razões para reduzir a complexidade do sistema revestimento anticorrosivo/substrato é o número de fatores que afetam a vida dos revestimentos em meios corrosivos. Além da composição do revestimento, que consiste em polímeros, solventes, diluentes e outros aditivos, o desempenho e a durabilidade dos revestimentos anticorrosivos dependem de vários parâmetros diferentes, tais como o tipo do substrato, pré-tratamento do substrato, a cura, a espessura do revestimento, a aderência entre do revestimento ao substrato, entre outros parâmetros do ambiente externo (1).

Revestimentos geralmente são empregados em casos onde as peças a serem fabricadas necessitam de algumas propriedades que o material a ser revestido não possui, ou onde há o interesse em combinar as propriedades do material a ser revestido com as do revestimento, com o objetivo de obter um material composto que satisfaça as necessidades de uso, forneça uma proteção ao substrato contra a corrosão, riscos ou lesões quando em contato com o meio ambiente. Outros objetivos motivam a aplicação de revestimentos como a possibilidade de obter peças a preços mais competitivos.

A indústria de revestimentos é uma indústria madura, que vem passando por uma mudança contínua em tecnologia ao longo das últimas décadas. Legislação internacional e nacional destinada a reduzir a utilização de compostos orgânicos voláteis levou a mudanças significativas na formulação de revestimentos anticorrosivos, que tradicionalmente continham grande quantidade de solventes orgânicos. A atual tendência aponta para reduzir as emissões de VOCs (volatile organic compounds) e incentiva a indústria de tintas a desenvolver produtos com alto teor de sólidos, revestimentos em pó, ou revestimentos à base de água com pequenas quantidades de solventes orgânicos (1).

A liga AA1200 H14 é bastante suscetível à corrosão quando submetida às diversas aplicações (2) e, por este motivo propõe-se o recobrimento com revestimentos “ambientalmente amigáveis”. A eficácia desses revestimentos em relação à proteção dessa liga em ambiente agressivo foi comprovada num estudo eletroquímico, em que foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto (Eoc), curvas de polarização (LP e CP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS) e técnicas de varredura por eletrodo vibrante (SVET) em soluções de NaCl e análise da superfície antes e após o estudo eletroquímico.

Metodologia

Materials

A liga de alumínio ASTM 1200 (Biometal SA) tem a seguinte composição química nominal (% em peso): 0,05 Cu, (Fe + Cr + Si + Mg = 0), 0,05 de Mn, 0,05 de Ti, 0,10 Zn, outros componentes 0,5-0,15 Al. A superfície da liga de Al (10 cm x 10 cm) foi sucessivamente polido com lixa d'água de carboneto de silício de granulometria 1200. Posteriormente, a superfície da amostra foi cuidadosamente lavada com água destilada, acetona e no último passo suavemente limpas com papel e armazenadas em dessecador. Em seguida, as películas orgânicas foram aplicadas sobre a superfície com um extensômetro, e submetidas à cura em temperatura ambiente durante 24 h. Os filmes orgânicos preparados com poliésteres hidroxilados, obtidos a partir de óleo de crambe modificado (PEC1) com trimetilolpropano (TMP) e anidrido ftálico (PhA), e o H3 pré-polímero composto por diisocianato de hexametileno, em solventes oxigenados, tais como acetato de etilo + etileno-

acetato de glicol, foram misturados em proporções iguais a 1:2 ou 1:3 para obter os revestimentos: PEC1 H3 1:2; PEC1 H3 1:3, respectivamente (3).

Análise morfológica e espessura

Os revestimentos foram previamente caracterizados por infravermelho (ATR-FTIR) antes e depois de aplicar potenciais de polarização anódicas e experimentos prolongados de imersão e não houve mudanças significativas nos espectros (3).

A superfície do revestimento foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um modelo JEOL JSM - 7500F microscópio antes e após o teste eletroquímico. As imagens SEM foram obtidas a 15 kV. A superfície de revestimento também foi analisada, antes e depois dos estudos eletroquímicos com técnicas localizadas usando um modelo LEICA DMS300 microscópio digital com ampliações 0,75x e 6x.

As espessuras dos revestimentos foram determinadas a partir de imagens de seção transversal obtidas com um microscópio eletrônico de varredura Hitachi (SEM/S-2400) em diferentes ampliações: 200x, 400x, 800x e 1000x utilizando 20 kV.

Estudo eletroquímico

Medidas de potencial em circuito aberto - E_{oc} , Polarização linear - LP, Polarização cíclica - CP e Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções de NaCl 3,5% (m/V). As medidas de potencial em circuito aberto (E_{oc}), curva de polarização linear (LP) e cíclica (CP), e, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato GAMRY Reference 600. As curvas de polarização linear foram obtidas com velocidade de varredura de potencial de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ (ASTM G59-97) no intervalo de $\pm 20 \text{ mV}/E_{oc}$ após 0,5 horas de imersão. As curvas de polarização cíclica foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} iniciando-se em $-50 \text{ mV}/E_{oc}$ e varrendo no sentido de potenciais positivos até $+700 \text{ mV}/E_{oc}$ e no sentido de potenciais negativos até $-1500 \text{ mV}/E_{oc}$ após 1 hora de imersão. As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas no intervalo de frequência de 300 kHz a 5 mHz, aplicando uma amplitude de sinal senoidal de 10 mV rms sobre E_{oc} , e registrando 10 pontos/década de frequência. Os espectros de impedância foram registrados em função do tempo de imersão até se observar a degradação da amostra, o que variou significativamente dependendo da composição do revestimento.

Técnica de varredura com eletrodo vibrante – SVET

A SVET é uma técnica com elevada resolução espacial que permite visualização da atividade redox, o que é conseguido simplesmente com uma câmara que registra a evolução do processo ao longo do tempo (4). Nesta técnica mede-se a diferença de densidade de corrente entre os íons do eletrólito e a superfície do eletrodo de trabalho. Utilizando um eletrodo vibrante detectam-se os gradientes de potencial a certa distância da superfície. Pode ser utilizada para estudar o comportamento de defeitos e possui maior resolução espacial do que a técnica de espectroscopia de impedância localizada (LEIS).

Nos mapas de SVET, em geral, as regiões com tonalidades de azul referem-se às correntes catódicas, as regiões com tonalidades que variam de vermelho a amarelo referem-se às correntes anódicas e as áreas verdes indicam correntes próximas de zero.

Um aparelho comercial da Eletrônica Aplicável, controlado pelo programa ASET (Science wares) foi usado para realizar as medições SVET (**Figura 1**). Duas sondas isoladas de Pt-Ir (Microsonda, Inc.), uma fixa e outra vibrante que é recoberta com negro de platina na forma de ponta esférica de 10 μm de diâmetro, foram utilizadas como eletrodos para o sistema de SVET. A microsonda foi colocada 100 μm acima da superfície da amostra, vibrando nos planos perpendiculares (Z) e paralelos (X) à superfície da amostra. Somente foi utilizada a componente vertical de corrente.

A amostra em estudo foi colocada em porta-amostras e fixada com resina, que também foi utilizada para limitar a área exposta do eletrodo nas medidas de SVET.

Para assegurar que o aparecimento da corrosão se inicia exatamente ao mesmo tempo para todos os revestimentos, um defeito de aproximadamente 0,5 mm de comprimento foi feito com um Micro Indenter (**Figura 2**) utilizando um peso de 550 g (5,4 N). Uma solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ foi usada neste caso, pois em solução concentrada se perde resolução lateral e, em solução muito diluída os processos ocorrerão lentamente, levando mais tempo para ter-se informação sobre o sistema. A amostra foi analisada num período de 24 h de imersão.

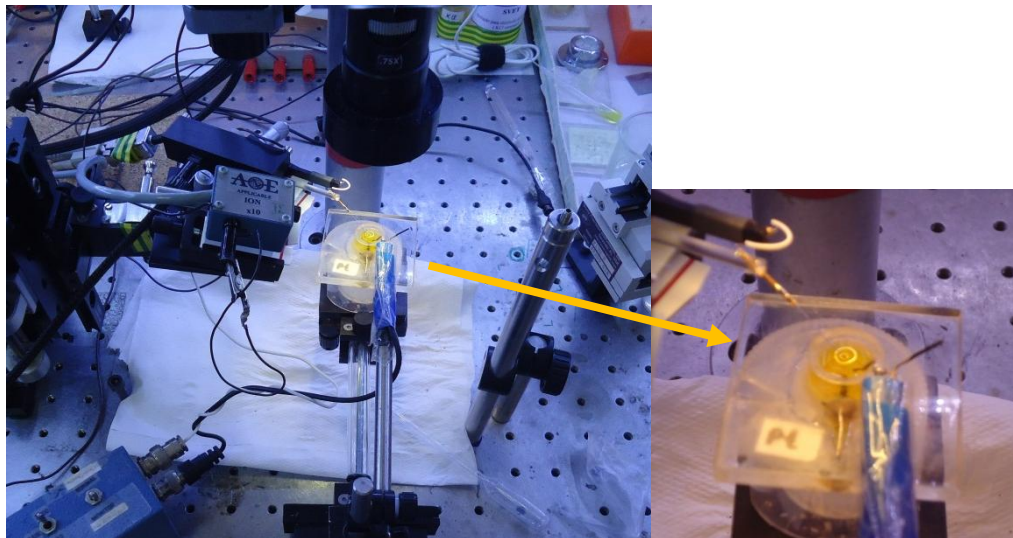


Figura 1. Instrumentação utilizada na medida de SVET: (a) eletrodo vibrante (b) eletrodo fixo. (Laboratório IST, Lisboa) Fonte: AUTORA.

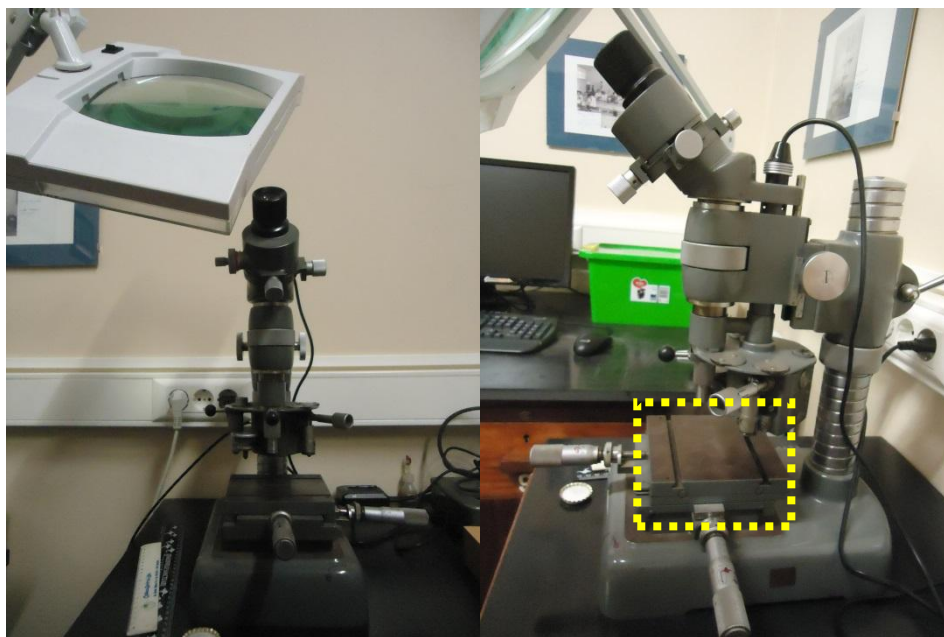


Figura 2. Micro Indenter utilizado para fazer “scratch” nas amostras antes da imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹ e análise no SVET. A região assinalada é onde fixa-se a amostra. (Laboratório IST, Lisboa) Fonte: AUTORA.

Espectroscopia de impedância eletroquímica local - LEIS

Da mesma forma como na impedância global a impedância localizada aplica uma perturbação de potencial senoidal com pequena amplitude à superfície do eletrodo de trabalho que está em contato com os íons da solução eletrolítica. No eletrodo de trabalho se aplica uma diferença de potencial em uma determinada frequência, ou em várias frequências. Como o interesse da investigação foi analisar os processos localizados na interface revestimento / substrato realizou-se, previamente, a medida de “point scan” para escolher uma frequência que permita observar a resposta da interface substrato / revestimento. O “point scan” consiste numa medida realizada em várias frequências no mesmo ponto, tanto no revestimento (coating) como no defeito (scratch); assim define-se uma única frequência para fazer o estudo de “area scan”. Portanto, fez-se o “point scan” no “coating” e depois o bi-eletrodo percorreu toda a região até onde havia o defeito e fez-se outro “point scan”. Retomando o interesse em estudar os processos localizados de corrosão na interface substrato / revestimento definiu-se a frequência de 5 kHz para a “area scan”. Pois nesta frequência serão observados os processos lentos relacionados à dupla camada elétrica e formação de óxidos na superfície do alumínio. Já tendo definida a frequência de interesse realizou-se a área scan (mapas abaixo). A “área scan” consiste num mapa realizado em uma única frequência, então, define-se a área na qual se realizará o mapa. Neste estudo definiu-se 32 pontos e 16 linhas para construção dos mapas, que foram obtidos durante até 25 horas de imersão em NaCl 0,005 mol L⁻¹. Para ambas as amostras dos revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 utilizou-se uma solução eletrolítica de NaCl 0,005 mol L⁻¹ (condutividade = 0,000607 S/cm).

O estudo de impedância eletroquímica localizada foi realizado utilizando um Potenciostato Solartron 1286 acoplado a um analisador de frequência Schlumberger SI 1250 juntamente com uma estação eletroquímica Uniscan. Essa medida é realizada com o objetivo de examinar a resposta do revestimento frente a um defeito (“scratch” de 6 mm de comprimento) produzido por um bisturi de diamante e consiste em mapear a região que

compreende o defeito. Para o mapeamento LEIS, um bi-eletrodo (sonda) percorreu uma área bem definida da amostra. As dimensões da área digitalizada (comprimento x largura) foram definidas individualmente para cada amostra, conforme especificado no item Resultados e discussão. Para o mapeamento LEIS foi utilizada uma frequência de excitação de 5 kHz para observar as respostas do revestimento e da interface revestimento / substrato. Essa frequência foi escolhida com base nos experimentos de “point scan”, espectro de impedância na representação de Bode ($|Z|$ e ângulo de fase θ vs. frequência). A distância entre as extremidades dos dois bi-eletrodo era 1,5 mm e a distância entre o bi-eletrodo e a superfície da amostra era a menor possível considerando que a aproximação do bi-eletrodo à superfície era controlada visualmente. Essa distância era fixa para todos os experimentos com a mesma amostra inclusive para o “point scan”. Porém, ao trocar de amostra, embora se utilizasse o mesmo procedimento, não é possível garantir que essa distância era a mesma para todas as amostras. Nas medidas de LEIS a condutividade da solução era 0,000602 S/cm (NaCl 0,005 mol L⁻¹), portanto, utiliza-se solução diluída, para garantir que não se alcance o limite de resolução do aparelho e que o processo de corrosão ainda seja detectável no tempo da medida.

Na **Figura 3** ilustra-se o equipamento utilizado e a inserção da amostra na célula é representado na **Figura 4**.

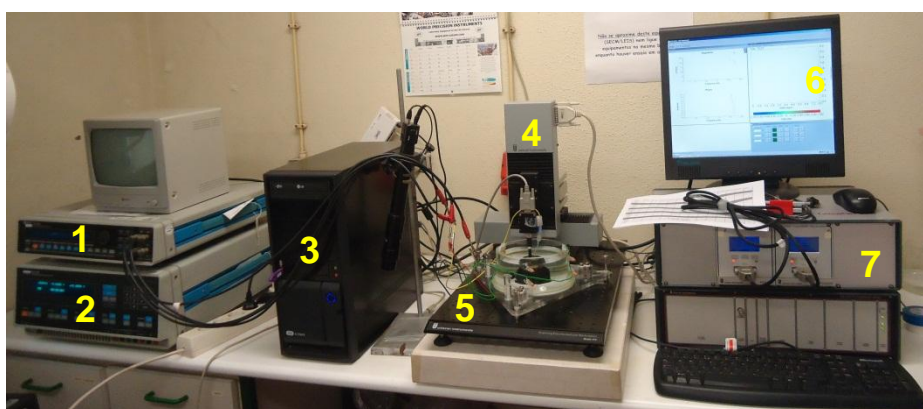


Figura 3. Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa) Fonte: AUTORA.

As numerações indicam o nome de cada equipamento.

- 1) Potenciostato Solartron SI 1286 Electrochemical interface
- 2) Analisador de frequência Schlumberger SI 1250 Frequency response analyzer
- 3) CPU
- 4) Bi-eletrodo
- 5) Célula Uniscan instruments
- 6) Monitor
- 7) Sistema de registro

Os componentes da célula (item 5) são descritos na **Figura 4**.

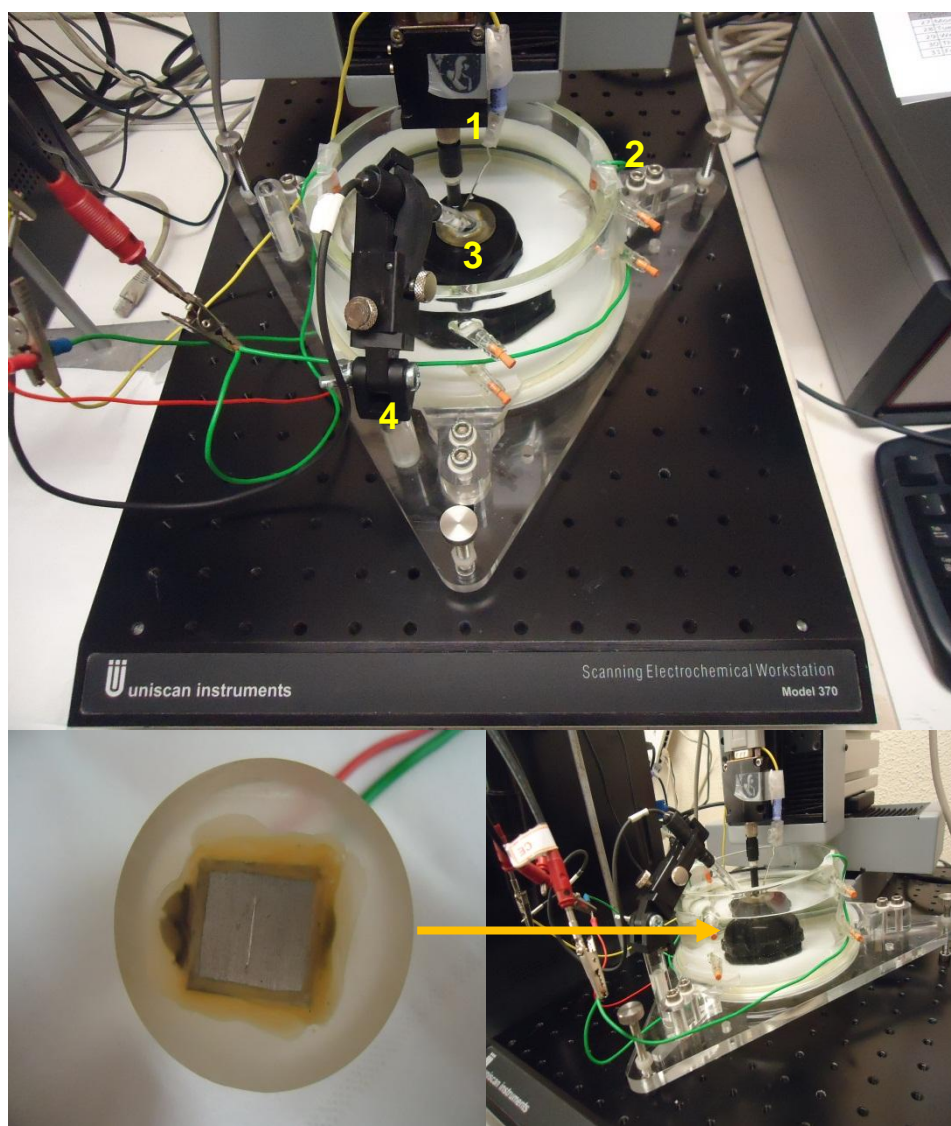


Figura 4. Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa) Fonte: AUTORA.

- 1) Bi-eletrodo
- 2) Contra eletrodo (duas redes de platina colocadas em paralelo, uma em cada extremidade da célula)
- 3) Eletrodo de trabalho (liga de alumínio revestido embutida num “holder” de resina e com contato elétrico)
- 4) Eletrodo de referência de calomelano inserido em um compartimento e próximo ao eletrodo de trabalho. Dentro da célula foi utilizado uma solução de NaCl $0,005 \text{ mol L}^{-1}$

Resultados e discussão

Análise morfológica e espessura

Figura 5 mostra as fotos e as micrografias do revestimento de poliuretano aplicado sobre a liga de alumínio ASTM 1200. É possível ver que a superfície não apresentou rachaduras, mesmo quando as imagens SEM foram tiradas com uma ampliação de 1000x (no inset).

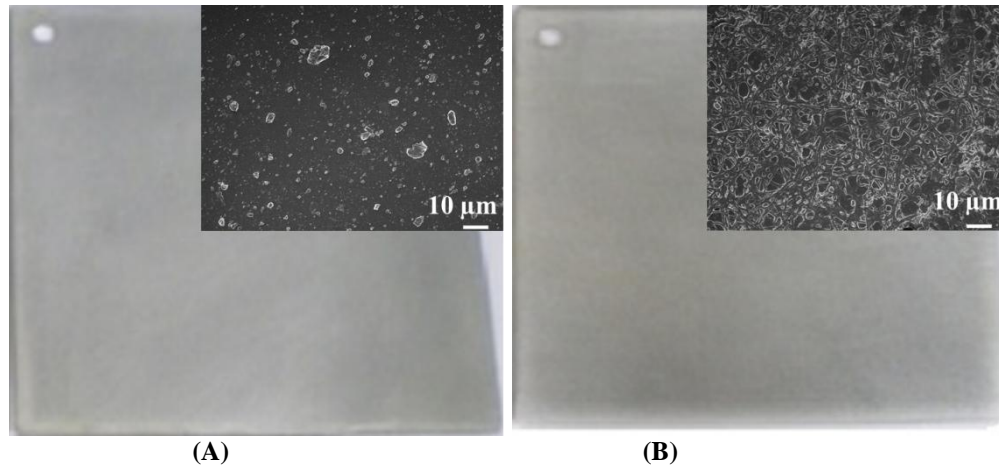


Figura 5. Fotos da superfície do revestimento (10 cm x 10 cm): (A) PEC1 H3 1:2 e (B) PEC1 H3 1:3. Inset: Imagem SEM em 1000x.

A espessura das amostras foi obtida a partir das imagens da seção transversal dos revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3. As espessuras determinadas foram entre 23,4 - 26,2 μm para PEC1 H3 1:2 e 11,1 - 15,8 μm para PEC1 H3 1:3, respectivamente.

Estudo eletroquímico

Potencial em circuito aberto – Eoc

A **Figura 6** apresenta as curvas de potencial em circuito aberto para as amostras liga ASTM 1200, PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 em meio de NaCl 3,5%, durante o tempo de 1 hora de imersão. No caso dos revestimentos o potencial é bem elevado, especialmente para o PEC1 H3 1:3 que se manteve aproximadamente constante em -0,09 V. Essa diferença para o PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 vs. o substrato está relacionada ao aumento da cadeia polimérica pela presença de TMP e AF na composição do revestimento, e pela maior proporção do pré-polímero, o que permite a formação de um filme mais compacto ou com menos defeitos no caso do PEC1 H3 1:3.

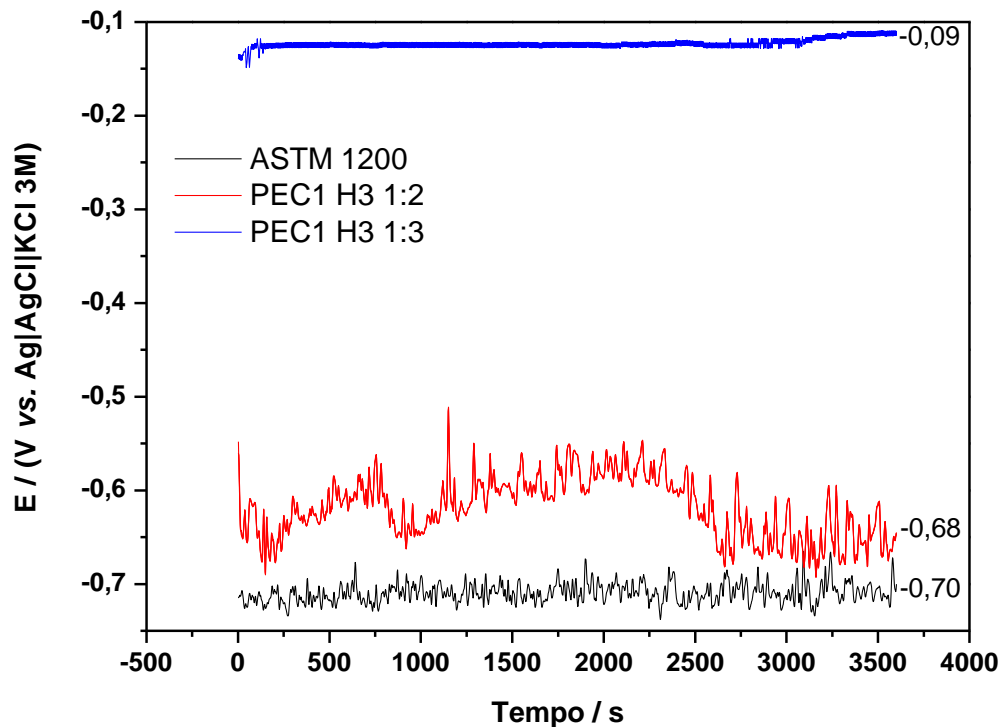


Figura 61. E_{oc} vs. tempo para as amostras liga de Al ASTM 1200, PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 em NaCl 3,5% aquoso.

Polarização linear – LP

A **Figura 7** ilustra uma curva de polarização linear obtida para o revestimento PEC1 H3 1:3 após 1 h de imersão no eletrólito e a forma como foram obtidos os valores da resistência de polarização (R_p) e o potencial de corrosão (E_{corr}). As curvas de polarização linear foram obtidas no intervalo de potencial de ± 20 mV vs. E_{oc} com velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de NaCl 3,5% (m/v). O valor de R_p foi obtido a partir da tangente da curva I-E no valor de corrente igual à zero (lei de Ohm) e o E_{corr} é o valor correspondente no eixo y quando a corrente, no eixo x, é zero. Na **Tabela 1** representam-se os valores dos parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização linear para o substrato (liga de Al ASTM 1200) e revestimentos. A resistência de polarização da liga de Al ASTM 1200 é da ordem de $4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ enquanto que a resistência de polarização para os revestimentos é cerca de 4 ordens de grandeza maior: $2,6 \times 10^7$ para PEC1 H3 1:3. Esse resultado mostra que o filme orgânico protege o substrato contra uma corrosão generalizada. Na liga, após 1 hora de imersão, já se observa a formação de pites.

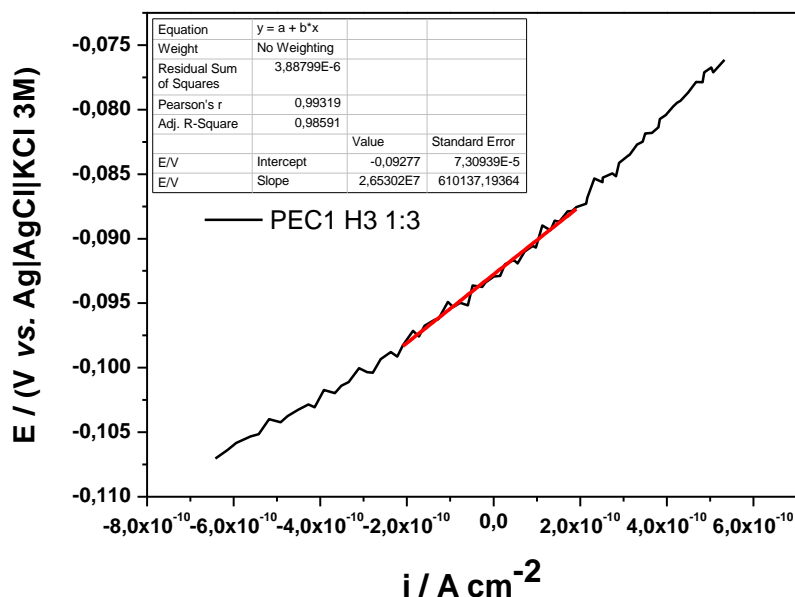


Figura 7. Curvas de polarização linear para a liga ASTM 1200 revestida com o polímero PEC1 H3 1:3, obtidas em NaCl 3,5% aquoso a 0,166 mV s⁻¹.

Conclusão semelhante pode ser obtida a partir dos valores do potencial de corrosão que são da ordem de 0,6 V maior para o PEC1 H3 1:3 comparado ao da liga, pelas razões já explicadas acima. O revestimento PEC1 H3 1:2 também mostrou R_p ligeiramente superior ao PEC1 H3 1:3 o que não se confirmou nos ensaios de longa duração.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização linear obtidas com 1 h de imersão.

Resistência de polarização, R_p / Ω cm ²				
Amostra	Região 1	Região 2	Região 3	Média \pm DP
ASTM 1200	$4,632 \times 10^3$	$3,888 \times 10^3$	$3,727 \times 10^3$	$(4,0 \times 10^3 \pm 0,5 \times 10^3)$
PEC1 H3 1:2	$1,128 \times 10^8$	$1,104 \times 10^8$	$1,074 \times 10^8$	$(1,10 \times 10^8 \pm 0,02)$
PEC1 H3 1:3	$2,653 \times 10^7$	$2,675 \times 10^7$	$2,604 \times 10^7$	$(2,64 \times 10^7 \pm 0,03)$
Potencial de corrosão, E_{corr} / (V vs. Ag AgCl KCl 3M)				
Amostra	Região 1	Região 2	Região 3	Média \pm DP
ASTM 1200	-0,683	-0,684	-0,684	$(0,68 \pm 0,0006)$
PEC1 H3 1:2	-0,0714	-0,0668	-0,0652	$(0,067 \pm 0,003)$
PEC1 H3 1:3	-0,0927	-0,0909	-0,0895	$(0,090 \pm 0,002)$

Polarização cíclica – CP

A obtenção dos parâmetros de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de repassivação (E_{rep}), quando for o caso, se ilustra na **Figura 8** e os valores estão na **Tabela 2**.

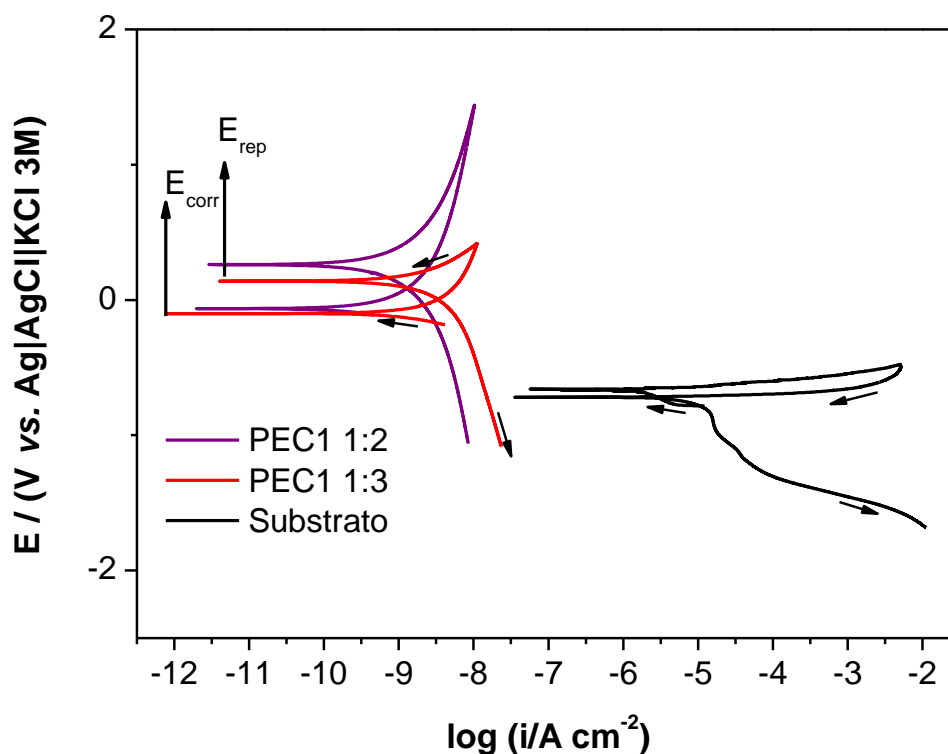


Figura 8. Curva de polarização cíclica para a liga ASTM 1200 e para os revestimentos após 1 h de imersão na solução 3,5% NaCl aquoso a 1 mV s^{-1} .

Pelos parâmetros obtidos das curvas de polarização cíclica (**Tabela 2**) os revestimentos mostraram potencial de repassivação. A corrente de corrosão para os revestimentos é cerca de 5 ordens de grandeza menor do que para o substrato e os potenciais de corrosão para os revestimentos são muito superiores ao do substrato indicando boa proteção contra a corrosão em solução de NaCl após 1 hora de imersão.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização cíclica.

Amostra	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} /$ (V/Ag AgCl KCl _{3M})	$E_{\text{rep}} /$ (V/Ag AgCl KCl _{3M})	$E_{\text{corr}}^{\text{subst}} /$ (V/Ag AgCl KCl _{3M})
ASTM 1200	1×10^{-5}	-0,725	-	$\approx -0,8$
PEC1 H3 1:2	$2,5 \times 10^{-10}$	-0,069	0,258	-
PEC1 H3 1:3	$5,0 \times 10^{-10}$	-0,093	0,139	-

Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

A **Figura 9** mostra os diagramas de impedância para a liga de alumínio. Para média e baixas frequências ($f \leq 10 \text{ Hz}$) foi observada dispersão indicando instabilidade do sistema, e por isso esses pontos não são mostrados no gráfico. Essa instabilidade é devida ao processo de corrosão por pites da superfície da liga. Já na região de alta frequência, onde não há dispersão de pontos, é possível fazer o tratamento desses dados usando um ajuste de circuito elétrico

equivalente com uma constante de tempo. Observa-se ainda, nesta região de frequências, que o ângulo de fase é -90 graus, o que indica ser a interface eletrodo / solução bastante capacitiva correspondente ao óxido de alumínio, projetando uma resistência muito elevada.

Observa-se no diagrama de Nyquist que a liga de alumínio apresenta um arco capacitivo incompleto e menor do que o observado nas amostras revestidas (**Figuras 10 e 11**). Isso evidencia que o revestimento oferece certa proteção contra a corrosão da superfície da amostra.

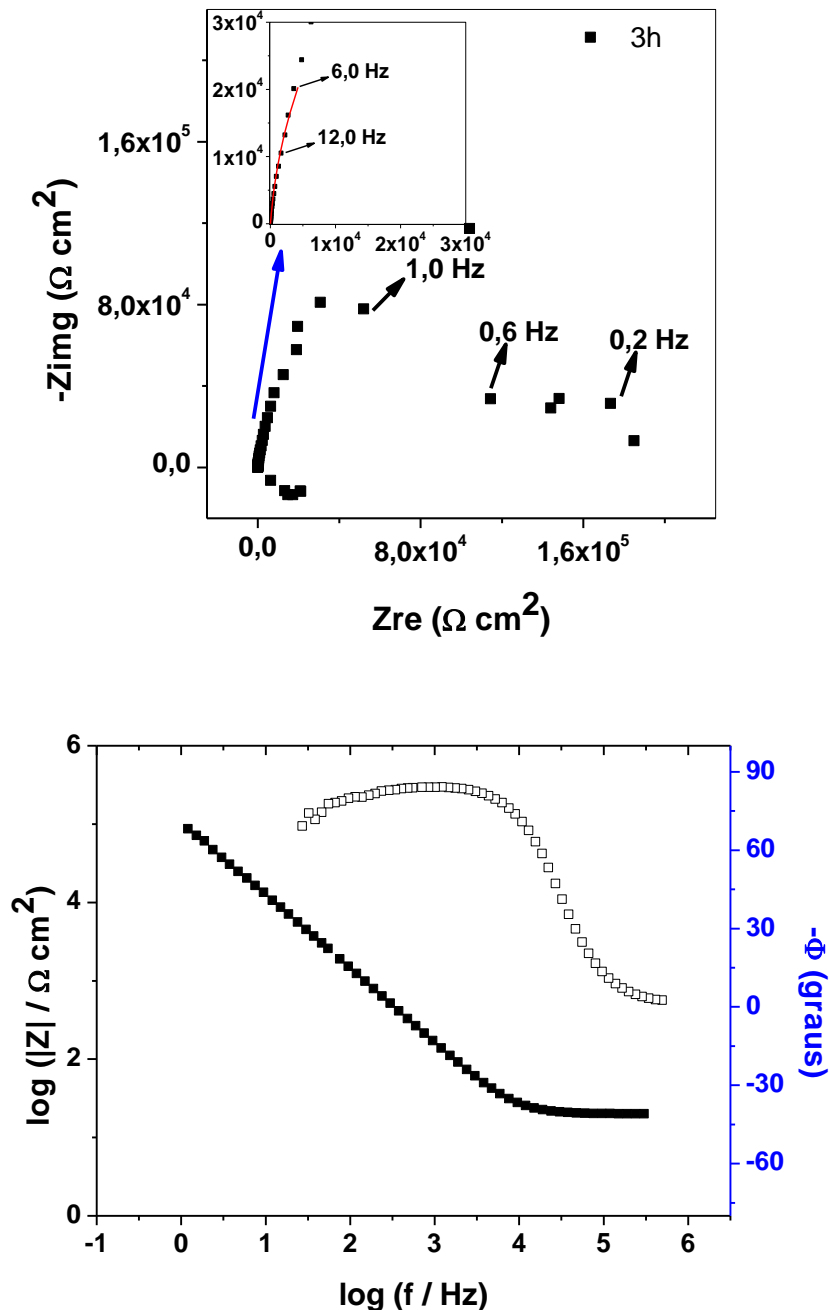


Figura 9. Diagrama de impedância para a liga de Al em 3 h de imersão.

Revestimento PEC1 H3 1:2

A **Figura 10** apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento PEC1 H3 1:2 obtidos durante diversos tempos de imersão. No diagrama de Nyquist nas 4 horas iniciais de imersão em NaCl 3,5% notam-se pelo menos duas constantes de tempo, a primeira bem definida relacionada ao filme orgânico com um grande arco capacitivo e a segunda atribuída ao processo de corrosão do substrato, observada em baixas frequências e contendo poucos pontos, o que dificulta sua análise. A impedância deste sistema aumenta ligeiramente e depois diminui, mantendo este comportamento oscilatório, sempre com impedância relativamente elevada. Este comportamento oscilatório da impedância pode ser devido à: (A) presença de poros no filme que são bloqueados por produtos de corrosão; (B) continuidade de reações secundárias por ação do eletrólito como reações de hidrólise dentro dos poros desestabilizando o filme; (C) penetração de eletrólito no filme que modifica a condutividade e a permitividade do mesmo e que ao chegar ao substrato, na base dos poros, produz, até certo tempo, o fenômeno de repassivação do substrato. Para tempos longos ocorre a formação de pites estáveis com ataque significativo da interface filme orgânico/óxido de alumínio/liga de alumínio. Observando em mais detalhe o gráfico de Bode ângulo de fase se verifica, em bem alta frequência ($\approx 10^5$ Hz), que há indícios de uma nova constante de tempo e que, assim como será verificado para o revestimento PEC1 H3 1:3, esta constante praticamente desaparece após 76 dias de imersão. Estas últimas duas suposições ganham importância quando se observa que em tempos curtos nenhum revestimento mostra formação de pites. Para este revestimento (PEC1 H3 1:2), a partir do segundo dia de imersão a impedância diminui continuamente, evidenciando que predomina a penetração do eletrólito nos poros com degradação do substrato por um ataque localizado na superfície. A dispersão de pontos evidencia que já ocorreu o ataque do substrato em tempos iniciais de imersão. Por este motivo que se registra a curva de potencial tempo no decorrer dos dias em imersão, pois o potencial deve diminuir. No entanto, pelos resultados iniciais de potencial em circuito aberto e curvas de polarização linear e cíclica, este revestimento parecia ser o melhor, entretanto com o tempo de imersão (total de 7 dias) em NaCl 3,5%, o revestimento degradou-se pela penetração do eletrólito até o substrato, ataque ao filme de óxido de alumínio e à liga metálica.

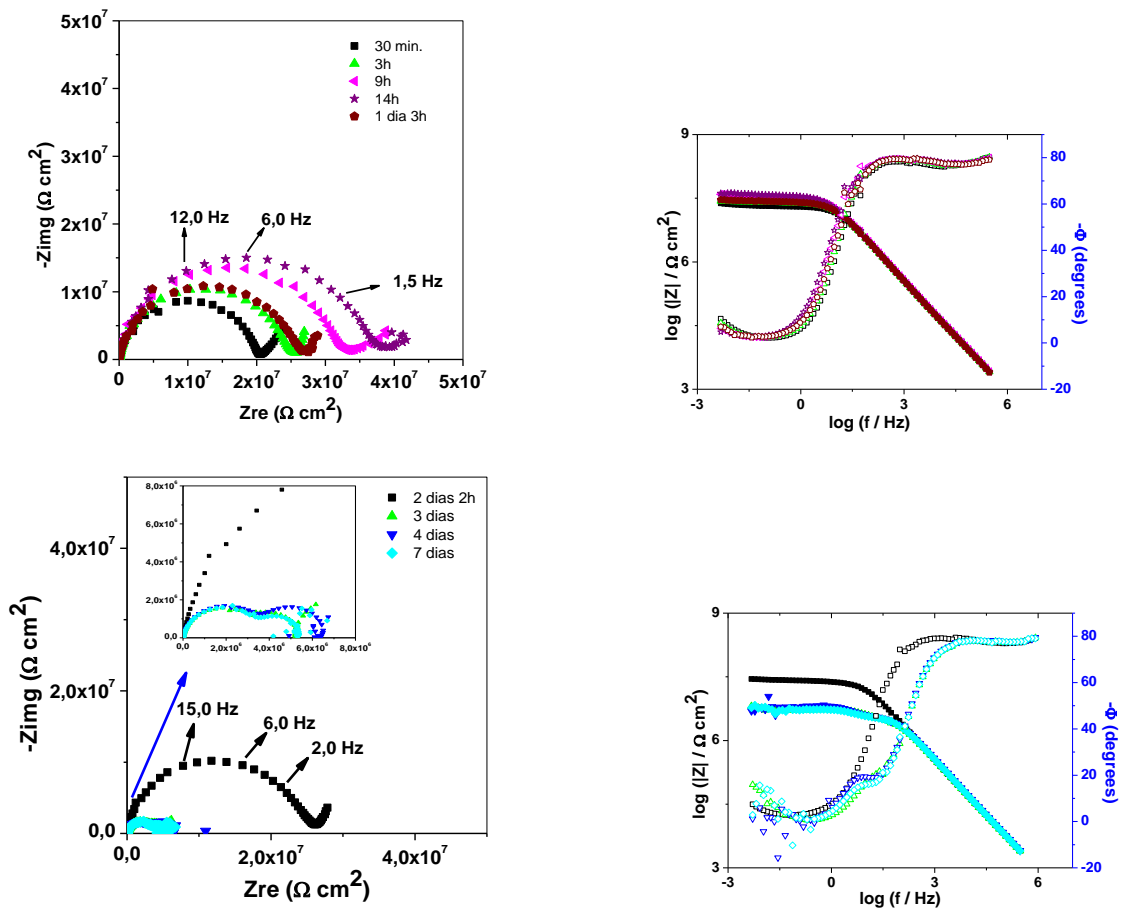


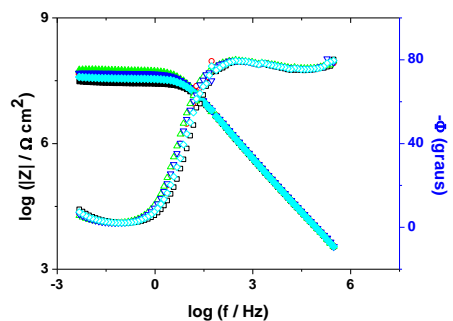
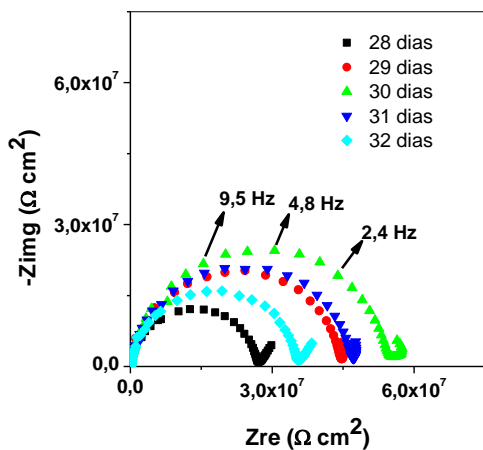
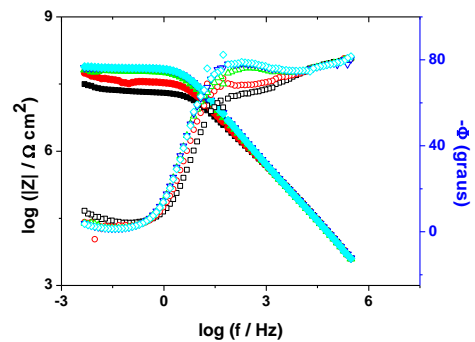
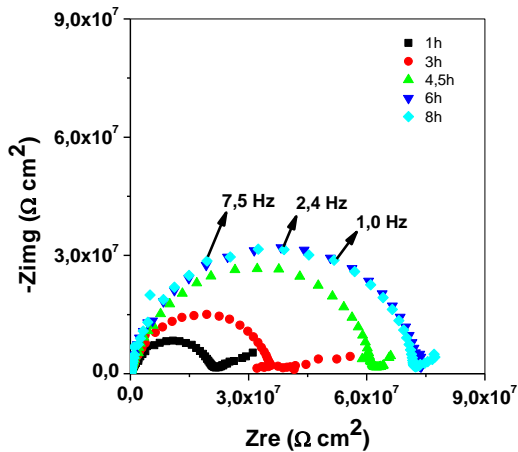
Figura 10. Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão.

Revestimento PEC1 H3 1:3

A **Figura 11** mostra os diagramas de impedância para o revestimento PEC1 H3 1:3, em que se ilustram algumas das medidas realizadas no decorrer dos primeiros dias de imersão até os últimos dias de imersão (totalizando 340 dias). Durante os 250 dias iniciais de imersão não houve nenhuma mudança significativa nos diagramas de EIS, tal informação também é notada no gráfico de potencial tempo registrado antes e após as medidas de EIS.

No diagrama do plano complexo, os valores de impedância são da ordem de $3 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$. O tamanho do arco capacitivo variou aumentando e diminuindo, no entanto, o valor da impedância permanece sempre na ordem de $10^8 \Omega \text{ cm}^2$. Esses resultados indicam que esse revestimento apresenta elevado efeito barreira e pode proteger o substrato por muito tempo em meio agressivo. No diagrama de Bode nota-se que os valores de $|Z|$ oscilam ao redor do valor de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, significando que a resistência do filme é bastante elevada, muito mais do que o da liga de alumínio. Vale ressaltar que o estudo foi baseado numa região de 1 cm^2 na liga. Alguns ensaios foram realizados em outras regiões e verificou-se comportamento semelhante, como foi observado com a espessura do filme que foi mais ou menos uniforme. O que diferencia esse revestimento dos demais, assim como as propriedades eletroquímicas é sua composição que apresenta maior proporção de trimetilpropano (TMP) e anidrido ftálico (AF) responsáveis por aumentar a cadeia polimérica e entrecruzar os grupos funcionais. Isso leva a uma maior rigidez do revestimento. O resultado é que este filme é bem mais fino (muito mais compacto) do que o revestimento examinado anteriormente (PEC1 H3 1:2).

A análise dos diagramas de EIS considerou: (1) a existência de uma região altamente capacitiva onde predominam as propriedades do filme orgânico e do óxido de alumínio naturalmente formado ou crescido durante a imersão no eletrólito na região interfásica revestimento/liga metálica. Esse filme orgânico possui poros e na base dos poros pode ocorrer o ataque pelo eletrólito à medida que este penetra o filme; (2) uma região em baixa frequência ($f < 0,1$ Hz) em que se detecta o processo de corrosão do substrato seguido de repassivação da liga de alumínio até cerca de 250 dias e um ataque mais agressivo com formação de pites estáveis para maiores tempos de imersão. Essa região de baixa frequência (especialmente 100 - 10 mHz) e tempo < 250 dias é marcada muitas vezes por uma certa dispersão, de modo que uma análise desta região, por exemplo, pelo modelo de circuitos elétricos equivalentes se torna impossível. Para tempos > 250 dias o arco capacitivo em alta frequência diminui consideravelmente e a partir de 10 Hz se observam duas constantes de tempo que são atribuídas aos processos de corrosão do substrato sem passivação. O revestimento, embora ainda esteja presente na superfície, já perdeu sua função de proteger o substrato e torna-se possível aplicar o modelo de CEE.



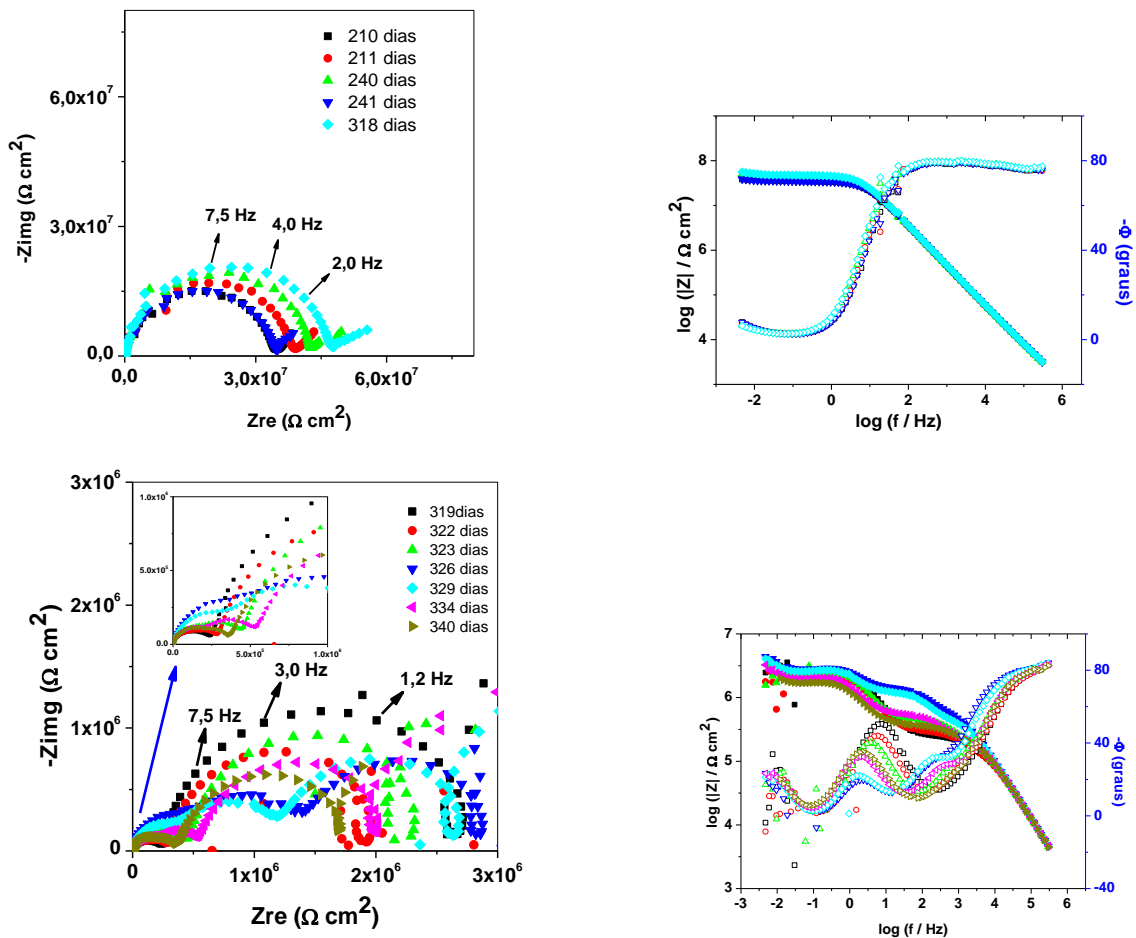


Figura 11. Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:3 em até 340 dias de imersão.

O diagrama de Bode ângulo de fase mostra de forma bem nítida pelo menos uma constante de tempo em altas frequências com ângulo de fase ao redor de -80 graus e que se estende até uma frequência da ordem de 100 mHz. Neste intervalo de frequência e principalmente em tempos mais curtos (≈ 40 dias) é possível observar uma constante de tempo mal definida em muito alta frequência ($\approx 10^5$ Hz) que com o tempo de imersão se desloca para mais altas frequências até não ser mais detectada no intervalo de frequências estudado. Esse comportamento se mantém até que ocorra a degradação do efeito barreira do revestimento (ao redor de 250 dias de teste) após 318 dias de imersão, a solução de NaCl foi retirada da célula e após 3 meses retornou a mesma para continuidade do estudo. Na região de frequências entre 100 e $0,1$ Hz tem-se principalmente os efeitos da camada de óxido somado ao revestimento orgânico compacto que garantem a prolongada proteção da liga de alumínio.

Esse revestimento apresentou a melhor característica protetiva dentre os revestimentos estudados neste trabalho e essa boa resposta se deve à formação de um filme orgânico que devido sua formulação é o mais compacto devido ao entrecruzamento de cadeias orgânicas.

Os mapas de SVET para a amostra PEC1 H3 1:2 dentro ou fora das regiões de defeito e os mapas não mostraram diferenças significativas; apenas identificou-se uma pequena mancha de região catódica e outra de região anódica. Imagens de MEV da região com o defeito obtidas antes e após os ensaios de imersão sugerem que o revestimento se recupera. Já para o revestimento PEC1 H3 1:3 os mapas de SVET mostraram regiões anódica e catódica

bem definidas, que indicam ataque ao substrato principalmente em $t \geq 12$ h com aumento dessas regiões com o tempo de imersão. A corrosão filiforme foi claramente evidenciada nas micrografias ópticas no final dos experimentos. Observa-se um aumento importante nos produtos de corrosão na região do defeito, o que dificulta a avaliação se houve ou não reparo do filme. Neste processo de corrosão ocorre a redução do oxigênio e oxidação do alumínio e formação dos produtos de corrosão.

As análises espectroscópicas dos revestimentos mostraram que não grupos NCO livres e que a presença de trimetilolpropano (TMP) e anidrido ftálico (AF) estende a cadeia e aumenta a reticulação. Os isocianatos alifáticos mostram propriedades elastoméricas melhores do que os aromáticos (3), porém, os isocianatos são reativos com a umidade e têm sido relatado como um material muito atraente para o desenvolvimento de revestimentos de auto-cura (5). A maior quantidade de grupos N-CO no revestimento PEC1 H3 1:3 resulta numa estrutura mais rígida e espessura inferior (6). Acreditamos que os grupos N-CO no revestimento PEC1 H3 1:2 conduzem a uma estrutura mais aberta que pode aumentar a sua espessura. Por outro lado, a maior quantidade relativa de PEC1 neste revestimento em comparação com PEC1 H3 1:3 pode aumentar a sua flexibilidade. Os derivados de triglicéridos, como o óleo de crumbe, também contribuem para o aumento do número de grupos OH (7), que podem ser consumidos pela umidade e pelo aumento de grupos NCO. A auto-cura pode ocorrer pela formação de ligações de hidrogênio entre grupos OH do revestimento. Por conseguinte, os autores sugerem que o maior teor de grupos OH livres no revestimento PEC1 H3 1:2 e a sua maior flexibilidade em comparação com PEC1 H3 1:3 podem ser responsáveis pelas propriedades de auto-cura. Por outro lado, o revestimento PEC1 H3 1:3 tem uma maior quantidade de grupos N-CO em que a sua formulação diminui a quantidade de grupos-OH livre e aumenta a rigidez tornando mais difícil a formação de ligações de hidrogênio, sendo mais difícil apresentar propriedades de auto-cura. Os resultados de LEIS confirmam os resultados de SVET.

Conclusões

Os valores de espessura obtidos para o PEC1 H3 1:3 revelaram uma estrutura mais rígida e compacta.

O revestimento PEC1 H3 1:3 é o mais efetivo na proteção do substrato quando não se gera nenhum defeito na superfície do revestimento, pois garantiu a proteção contra corrosão por 250 dias de imersão em NaCl 3,5% conforme demonstrado pelas medidas de EIS. O revestimento PEC1 H3 1:2 garantiu a proteção por pouco mais de 2 dias nas mesmas condições que o PEC1 H3 1:3. Esse resultado mostra que a proporção de pré-polímero utilizado na síntese também influencia nas propriedades dos revestimentos.

O revestimento PEC1 H3 1:2 apresentou melhor desempenho em comparação com revestimento PEC1 H3 1:3 em solução de NaCl quando é produzido um defeito na superfície do filme indicando recuperação do revestimento, enquanto o revestimento PEC1 H3 1:3 mostrou a corrosão filiforme após 12 h de imersão.

SVET e LEIS fornecem informações complementares que evidenciaram as diferenças no processo de corrosão.

Estes revestimentos orgânicos são materiais potenciais para proteger ligas de alumínio contra a corrosão em soluções de cloreto e são produzidos a partir de óleos vegetais, matéria-prima renovável.

Referências bibliográficas

- (1) SORENSEN, A. P.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Anticorrosive coatings: A review. **Journal of Coatings Technology**, v. 6, p. 135-176.
- (2) MUNDIALLI METAIS. Mundialli Negócios Internacionais e produtos alumínio Ltda (2009).
- (3) NARDELI, J. V.; SNIHIROVA, V. D.; MONTEMOR, M. F.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of environmentally friendly crambe oil derivative coatings to protect ASTM 1200 aluminum alloy against corrosion in NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, Revised submitted on Feb., 2016.
- (4) BASTOS, A. C.; DIAS, S. A. S.; DIAMANTINO, T. C.; FERREIRA, M. M. S. Uma introdução à técnica SVET. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 32, n. 2, p. 50-57, June 2013.
- (5) HUANG, M.; YANG, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 11123-11130, June 2011.
- (6) OTTS, D. B.; URBAN, M. W. Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2699-2709, March 2005.
- (7) PETROVIC, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109-155, February 2008.

NOTA: Esses resultados formam parte de artigos submetidos para publicação no Progress in Organic Coatings e Corrosion Science.