

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 do(s) autor(es).

Estudo da influência da corrosão em filmes a base de acetato de celulose/TEOS na ação protetora de liga de alumínio

Tatiana Inhaquite Wollmann^a, Silvio Luis Pereira Dias^b, Viviane Dalmoro^c.

Abstract

This work deals with the development, characterization and application of cellulose acetate-tetraethylorthosilicate films (AC/TEOS) to protect against corrosion of AA2024-T3 aluminum alloy in NaCl 0.05 mol/L. The synergistic effect between the two components was investigated. The anticorrosive properties of the alloy coated with the films of fixed compositions was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different immersion times. Until now, the results have showed satisfactory for the protection against corrosion of AA2024 -T3 using the coatings obtained from the sol-gel process.

Keywords: corrosion, coating, sol-gel.

Resumo

O presente trabalho trata do desenvolvimento, caracterização e aplicação de filmes de acetato da celulose com tetraetilortosilicato (AC/TEOS) na proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 em NaCl 0,05 mol/L. O efeito sinérgico entre os dois componentes foi investigado. As propriedades anticorrosivas da liga revestida com filmes de composições fixas foram estudadas usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em diferentes tempos de imersão. Até o momento, os resultados encontrados tem se mostrado satisfatórios para a proteção contra a corrosão da AA2024-T3 utilizando os revestimentos obtidos a partir do processo sol-gel.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, sol-gel.

Introdução

As ligas de alumínio caracterizam-se por apresentarem o elemento Al associado a outros elementos, tais como: Mg, Cu, Si, Zn e Li, formando materiais cujas propriedades mecânicas são melhoradas mediante a adição de elementos chamados “de liga” [1]. As ligas de alumínio da série AA2XXX tem o cobre como segundo elemento principal. A liga 2024 é uma liga de alumínio para usinagem de alta resistência. O código T3 indica o tipo de tratamento térmico desta liga, indicando que foi tratado em três etapas: a primeira etapa de solubilização com aquecimento, a segunda etapa trabalhada a frio e a terceira etapa se dá por envelhecimento natural (endurecida por envelhecimento) [1]. Esta liga é susceptível a corrosão localizada e deve ser revestida para garantir um aumento da sua vida útil.

^a Mestranda – PGCIMAT/ UFRGS

^b Professor Instituto de Química UFRGS

^c Doutora - UFRGS

O acetato de celulose, que é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, foi investigado, devido às suas excelentes propriedades tais como: ser um polímero orgânico neutro, ser amigável ambientalmente, formar filmes transparentes e ter baixo custo, entre outras. Um inconveniente deste material é a baixa adesão com a superfície metálica [2]. Por outro lado, o tetraetilortosilicato (TEOS) forma ligações metalosiloxano, que garantem a adesão à superfície metálica, mas que por suas características hidrofílicas e alta porosidade, o revestimento obtido apresenta baixa proteção contra a corrosão [3]. Assim, objetivo deste trabalho é avaliar se ocorre um efeito sinérgico entre esses dois materiais: acetato de celulose e TEOS na proteção da liga de alumínio 2024-T3.

Metodologia

Uma mistura de TEOS com acetato de celulose (AC), previamente dissolvido em acetona e ácido acético foi preparada. Os filmes foram preparados por imersão das placas da liga de alumínio 2024-T3, na mistura TEOS-AC por 1 min seguido da retirada das placas para que o processo de crosslinking ocorresse à temperatura ambiente.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com a utilização de um AUTOLAB 30/FRA 2. Foi empregada uma célula de três eletrodos composta por placa AA2024-T3 com 1 cm² de área exposta (eletrodo de trabalho), um eletrodo de calomelano saturado (SCE) (eletrodo de referência) e uma placa de platina (contra eletrodo) e solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Resultados e discussão

O desempenho anticorrosivo das amostras revestidas com os diferentes filmes obtidos foi avaliado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os diagramas de Bode para a AA2024 revestida com TEOS, com Acetato de Celulose (AC) e sem revestimento (LN) após 1 h e 24 h de imersão em solução 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

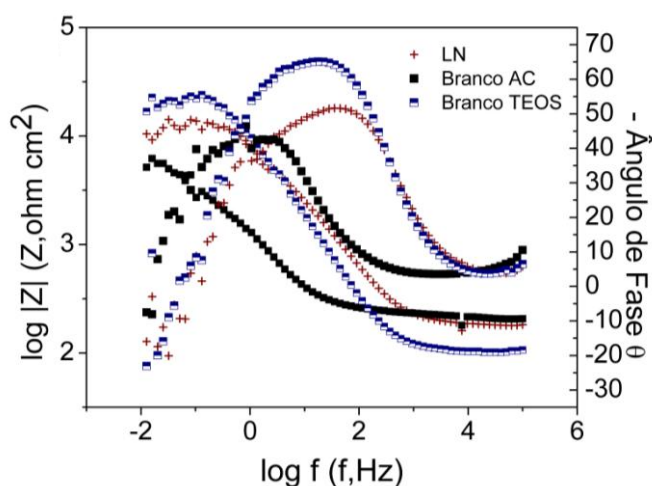


Figura 1: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 apenas polida e revestida com os filmes de Acetato de Celulose, TEOS e sem revestimento (LN) após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

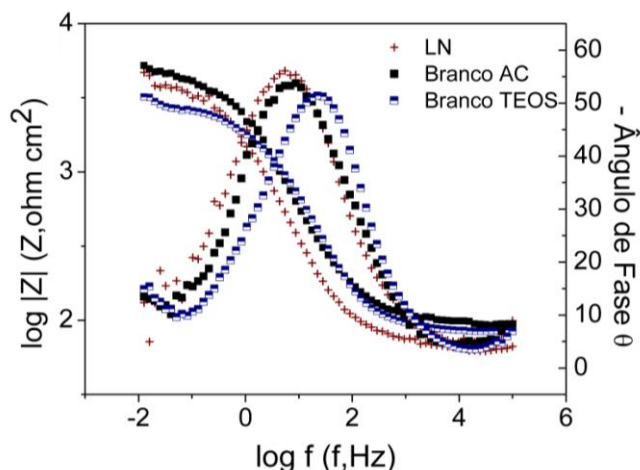


Figura 2: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes de Acetato de Celulose, TEOS e sem revestimento após 24 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

A liga nua após 1h de imersão apresenta duas constantes de tempo acopladas com ângulo de fase máximo de 50° em 10² Hz e a partir de 10 Hz comportamento indutivo. A constante de tempo da alta frequência relaciona-se com a presença de um filme de óxido de alumínio e da média frequência com a presença de poros e/ou defeitos no filme e o comportamento indutivo é atribuído ao estado ativo da superfície da liga de alumínio danificada na presença de cloretos. A partir de 24 h predomina o comportamento difusional na baixa frequência. O perfil dos diagramas de Bode não é alterado quando a superfície metálica é revestida com filmes de acetato de celulose ou filmes sol-gel obtidos a partir de solução de TEOS. No entanto, deve ser ressaltado que a amostra revestida com acetato de celulose retarda o início do processo indutivo.

Analisando os diagramas é possível perceber que os filmes apresentam valores de módulo total de impedância próximos aos observados para a liga nua em todos os tempos de imersão avaliados. Estes resultados sugerem que filmes de acetato de celulose e filmes sol-gel produzidos a partir de TEOS não são efetivos para minimizar a corrosão da liga de alumínio 2024.

Outra abordagem foi produzir filmes sobre a liga de alumínio a partir de solução contendo acetato de celulose e TEOS para verificar se ocorria um efeito sinérgico. Foi realizada uma investigação para determinar a melhor relação entre os componentes acetato de celulose e TEOS para formar um filme sobre a superfície metálica. Para tanto, foram preparadas soluções com diferentes proporções de TEOS/Acetato de Celulose de modo a favorecer a proteção anticorrosiva. Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os diagramas de Bode para a liga de alumínio 2024 revestida a partir da imersão na solução TEOS/AC com concentrações de 50%, 60%, 70% e 80% de TEOS e expostas por 1 h e 24 h em solução 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

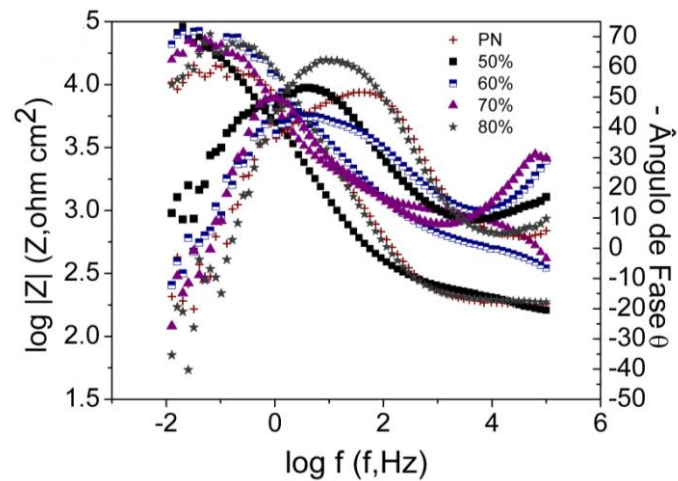


Figura 3: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de sol-gel de TEOS/AC após 1h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

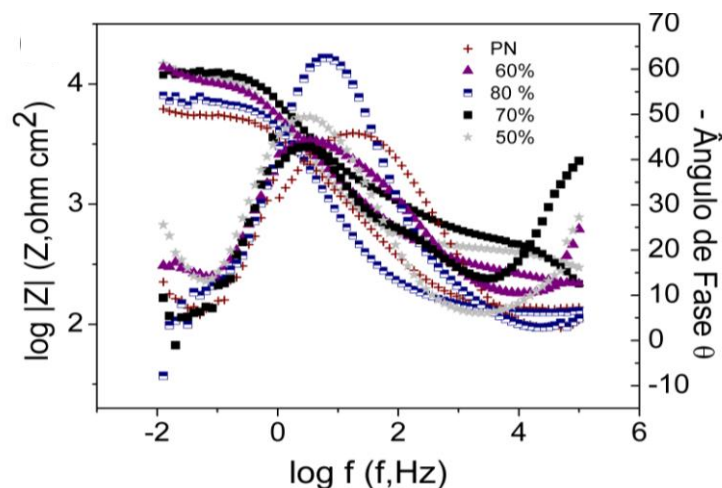


Figura 4: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de sol-gel de TEOS/AC após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Observa-se uma constante de tempo adicional na alta frequência para as amostras revestidas com o filme híbrido. Este processo de relaxação, possivelmente, está associado com a rede de sílica e a rede polimérica do acetato de celulose formadas sobre a superfície metálica. Após 1h de imersão os valores de módulo de impedância atingidos pelas amostras revestidas não diferem significativamente dos valores obtidos para a liga nua. Além disso, a tendência para todas as amostras foi a diminuição da resistência sugerindo a degradação do revestimento e, conseqüentemente, aumento da corrosão.

A razão de 80% entre AC/TEOS não promove o efeito desejado, tendo em vista que após 7 dias de imersão em solução de cloreto, o substrato metálico encontrava-se altamente corroído. Em uma análise inicial pode-se perceber que as razões de 60% e 70% entre AC/TEOS propiciam melhor desempenho em relação às soluções preparadas individualmente entre AC e TEOS e as demais razões de acetato de celulose/TEOS. No entanto, as amostras revestidas com razões de 70% entre AC/TEOS apresentam maiores resistências na alta frequência em comparação com as placas revestidas com razões de 70% entre AC/TEOS, resultando em maiores valores de módulo impedância total para tempos de exposição em solução de cloreto maiores que 24 h.

Com o intuito de aumentar o efeito barreira dos filmes sol-gel/acetato de celulose sobre a superfície da liga de alumínio foi realizado uma investigação da influência do número de imersões, ou seja, do número de camadas destes filmes na proteção contra corrosão. A liga AA2024 foi submetida a 1, 2, 3 e 4 imersões na solução sol-gel na razão de 70% TEOS/ AC, com intervalos de 1 minuto.

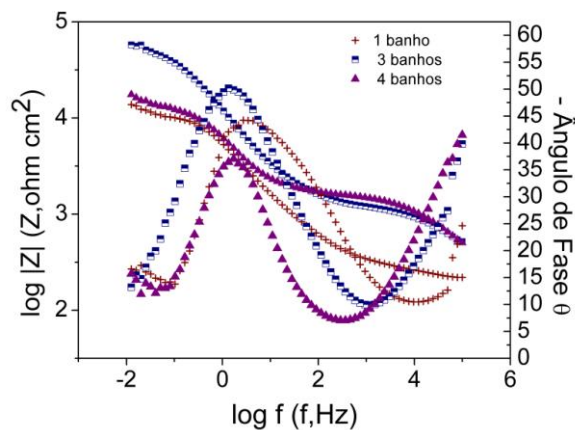


Figura 5: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com solução sol-gel 70% TEOS/AC com 1, 2, 3 e 4 imersões após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

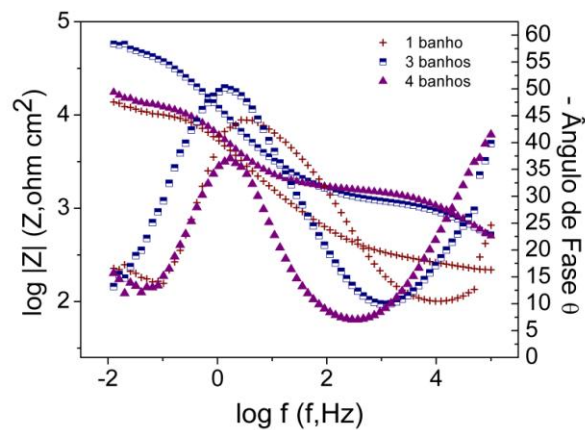


Figura 6: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com solução sol-gel 70% TEOS/AC com 1, 2, 3 e 4 imersões após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

A constante de tempo relacionada com o filme acetato de celulose/TEOS torna-se mais evidente com 3 e 4 banhos, provavelmente o aumento de espessura do filme. Outra consequência do acréscimo do número de camadas de filme é o aumento da resistência associada com o filme híbrido. Esse estudo possibilitou comprovar que imergindo o substrato metálico três vezes na solução sol-gel ocorre um aumento do efeito anticorrosivo.

As razões entre acetato de celulose e TEOS foram novamente testadas agora para amostras submetidas a três imersões nas soluções contendo acetato de celulose e TEOS. Na Figura 6 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para a liga revestida com diferentes razões de TEOS/acetato de celulose. Observa-se uma diminuição das correntes anódicas e catódicas sugerindo que tais filmes apresentam boas propriedades barreira.

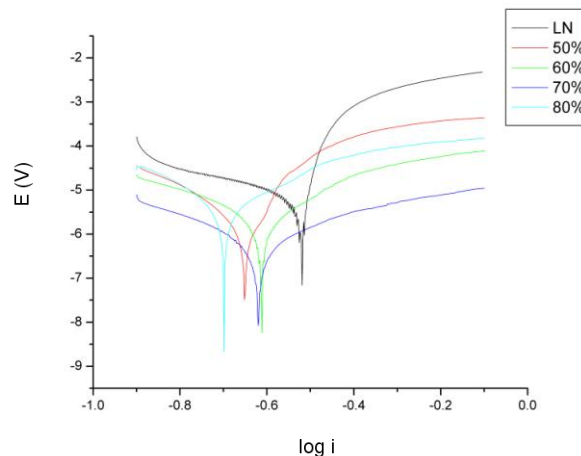


Figura 7: Curvas de polarização da liga AA2024-T3 sem revestimento e revestida com diferentes razões de AC e TEOS após 24 h de imersão.

Os diagramas de Bode das amostras após três imersões na solução acetato de celulose/TEOS são apresentados nas Figuras 8, 9 e 10.

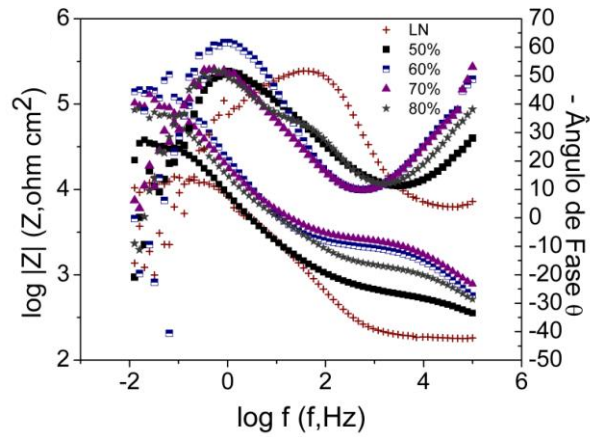


Figura 8: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões de solução sol-gel de 50%, 60%, 70% e 80% TEOS/AC em 3 banhos após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

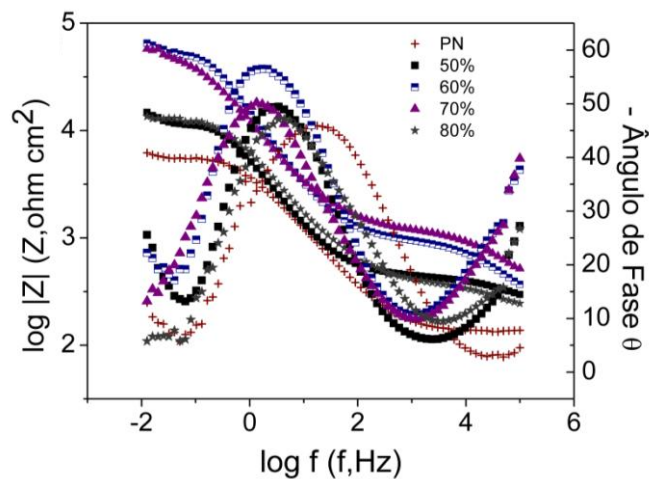


Figura 9: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões de solução sol-gel de 50%, 60%, 70% e 80% TEOS/AC em 3 banhos após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

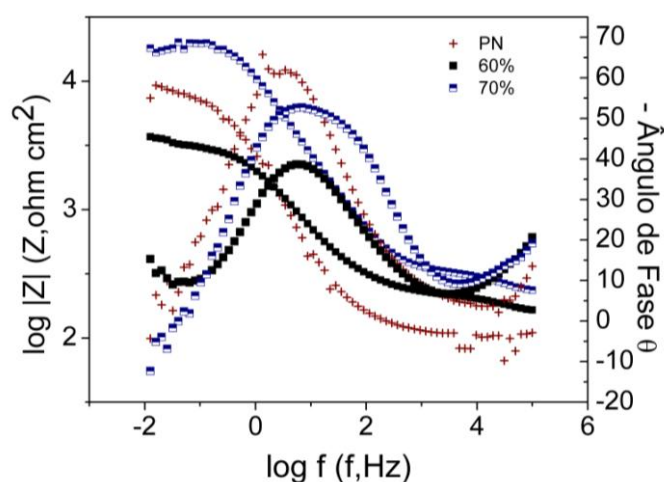


Figura 10: Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões de solução sol-gel de 60%, 70% TEOS/AC em 3 banhos após 7 dias de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

A partir das análises é possível observar que todas as razões estudadas apresentam uma constante de tempo na alta frequência. Após 24 h as amostras revestidas com as razões 60 e 70 % TEOS/AC propiciam melhor proteção contra corrosão e para estas amostras foram realizados ensaios de EIE após 7 dias de imersão em solução contendo cloreto. O ângulo de fase em 10¹ Hz para as amostras revestidas com a partir da solução com razão entre TEOS/AC de 70 % e 60% após 7 dias apresentam ângulo de fase 50° e 30°, respectivamente, e a partir dos valores de módulo de impedância obtidos pode-se afirmar que a razão de 70% entre AC/TEOS apresenta melhor resistência à corrosão.

Conclusões

Os estudos eletroquímicos utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) indicaram que os filmes preparados somente com TEOS ou com acetato de celulose apresentaram baixas propriedades de barreira similares à resistência da liga nua. Os resultados experimentais possibilitaram comprovar que imergindo o substrato metálico por três vezes na solução preparada com TEOS-AC ocorre um aumento do efeito anticorrosivo. A razão de 70% TEOS : 30% AC propiciou um melhor desempenho anticorrosivo graças à interação sinérgica entre estes compostos.

Referências bibliográficas

- [1] HATCH, J.E. Aluminium: Properties and Physical Metallurgy. EUA: ASM, 1984.
- [2] DANIEL, J.R. Cellulose. Structure and Properties. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1985.

[3] DALMORO, V., dos Santos, J.H.Z., Azambuja, D.S. Corrosion behavior of AA2024-T3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.16, p. 403–414, 2012.