

TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE À BASE DE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS PARA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA ALCLAD 7475-T761

S. L. Assis¹, S. de Souza¹, D. S. Yoshikawa² e I. Costa¹

¹IPEN/CNEN – CCTM - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais,
Caixa Postal 11049 CEP 05508-000, São Paulo.

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais, Av. Prof. Mello de Moraes, 2463 CEP 05508-030,
São Paulo

slassis@ipen.br

RESUMO: Esse trabalho investiga a influência de tratamentos de superfície com moléculas auto-organizáveis do grupo de alceno difosfonato, na resistência à corrosão da liga de alumínio Alclad 7475-T761. A superfície da liga Alclad 7475-T761 após polimento, desengraxe em soluções alcalinas e desoxidação foi submetida a processo para crescimento do filme de óxido hidratado e em seguida tratada em solução de alceno difosfonato. O tratamento de crescimento do filme de óxido foi realizado por imersão de amostras da liga de alumínio em água fervente, enquanto que o tratamento com moléculas auto-organizáveis consistiu na imersão da liga em uma solução de alceno difosfonato em concentração determinada pela concentração micelar crítica (CMC). Amostras passivadas em solução de cromo hexavalente também foram testadas para efeito de comparação. A resistência à corrosão da liga foi avaliada por técnicas eletroquímicas e os resultados indicaram que o tratamento para crescimento do filme de óxido seguido por imersão em solução com moléculas auto-organizáveis apresentou desempenho frente à corrosão superior ao revestimento de conversão com cromo hexavalente.

Palavras Chave: Moléculas auto-organizáveis, CMC, EIE, Alclad.

1. INTRODUÇÃO

A proteção contra a corrosão de ligas de alumínio é uma preocupação em indústrias automobilísticas e aeroespaciais, pois é sabido que a corrosão localizada pode comprometer a integridade de estruturas. Isto é particularmente crítico em aeronaves, pois coloca em risco vidas humanas, além de representar significativas perdas econômicas. Para minimizar a ocorrência desse tipo de corrosão, essas indústrias utilizam sistemas de revestimentos constituídos por camada de conversão de cromato e revestimentos orgânicos, apesar do conhecido efeito deletério do cromo. Na literatura, existe a proposição de diversos tratamentos, cujo intuito foi o de substituir o tratamento à base de cromato. Entretanto, isso não é uma tarefa trivial, pois, apesar do efeito danoso do cromato, esse tratamento é bastante eficiente e, historicamente, está consolidado entre as indústrias que utilizam ligas de alumínio em suas linhas de produção. Somente legislações mais severas poderão alterar esse cenário, e obrigar as indústrias utilizarem tratamentos ambientalmente amigáveis. Tratamentos com compostos orgânicos, constituídos por moléculas que se organizam produzindo uma estrutura auto-organizada e adsorvida estão entre as alternativas que têm sido avaliadas como método de proteção à corrosão de materiais metálicos. Monocamadas auto-organizadas normalmente são formadas por moléculas de hidrocarbonetos que atuam como uma barreira, dificultando que umidade alcance o substrato e, dessa forma, aumentando a resistência à corrosão de substratos metálicos. Acredita-se que essas moléculas possam também atuar como promotoras de adesão entre revestimentos orgânicos e substratos metálicos, função que atualmente é desempenhada por tratamentos à base de cromo. Alceno fosfonato é uma importante classe de moléculas orgânicas que possui a habilidade de formar monocamadas auto-organizadas em uma

variedade de superfície metálicas [1]. Estas moléculas são espécies químicas surfactantes de baixa solubilidade que adsorvem espontaneamente sobre substratos metálicos, formando uma estrutura organizada, a qual altera as propriedades físico-químicas da superfície. Diversas moléculas se enquadram nesta classe, sendo que existem moléculas específicas para um ou mais tipos de substrato, como por exemplo, difosfonildecano para camadas de óxido de alumínio [2], alcanotióis para ouro [3], prata [4] e cobre [5]. Na literatura existem vários trabalhos de uso de moléculas auto-organizáveis em alumínio, principalmente com análise de superfície, embora sejam raros os artigos que avaliam o desempenho desse tratamento usando ensaios eletroquímicos. No presente trabalho, a liga 7475-T761 foi submetida a tratamentos com moléculas de alceno difosfonato e os resultados foram avaliados usando ensaios eletroquímicos e microscopia de força atômica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras da liga de alumínio 7475-T761 com “clad” de AA7072, em forma de chapa laminada e com espessura de 2,0 mm, foram usadas como substratos para os tratamentos superficiais testados no presente trabalho. O “clad” está presente em ambos os lados da amostra e representa 20% da espessura total da chapa laminada. A composição química do núcleo e do “clad” está apresentada na Tabela 1

Tabela 1. Composição química da liga AA7475-T761 e do clad AA 7072.

Elemento	Composição (% em massa)	
	AA 7475-T761 (núcleo)	AA 7072 (clad)
Si	0,1	0,7
Fe	0,12	-
Cu	1,9	0,1
Mn	0,06	0,1
Mg	2,6	0,1
Cr	0,25	-
Zn	6,2	1,3
Ti	0,06	-
Al	Balanço	Balanço

Antes de qualquer tratamento, amostras com acabamento superficial obtido por polimento com pasta de diamante 1µm, foram imersas em solução de baixa e alta alcalinidade, respectivamente Surtec 133 e 181-B, seguido por desoxidação durante 3 minutos em solução ácida, Surtec 495-B a 40 °C. Esse pré-tratamento foi designado por PB. Posteriormente, essas amostras foram expostas aos tratamentos de superfície definidos por PBOS, PBS e PBC6.

O tratamento PBOS foi obtido pela imersão de amostras, com pré-tratamento PB, em água fervente durante 30 minutos, seguido por imersão em solução com 90 ppm de alceno difosfonato por 3 horas a 40 °C. No tratamento PBS, amostras com pré-tratamento PB foram imersas em solução 90 ppm de alceno difosfonato por 3 horas a 40°C, enquanto que no tratamento PBC6, amostras com pré-tratamento PB foram imersas por 3 minutos em solução passivante de cromo hexavalente a 40°C.

As moléculas de alceno difosfonato utilizadas nos tratamentos são classificadas como moléculas auto-organizáveis. Estas adsorvem em superfícies metálicas promovendo aumento da resistência a corrosão. A concentração de 90 ppm, adotada para o tratamento, foi determinada pela concentração micelar crítica (CMC) obtida por medidas de condutividade [6].

Imediatamente após os tratamentos, as amostras foram imersas em solução 1,0 mM de NaCl e submetidas, em intervalos regulares, a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O potencial a circuito aberto foi monitorado em função do tempo. Após três dias de imersão, as amostras foram polarizadas anodicamente. Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, com fio de platina como contra-eletródo e eletródo de referência de sulfato mercurioso (ESM) Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial a circuito aberto (PCA), na faixa de 10 kHz a 100 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e com uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década, utilizando um analisador de respostas em frequências, Solartron SI-1260, acoplado ao

potenciostato Solartron SI 1287A. Curvas de polarização anódica foram obtidas do PCA até 2,5 V, com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com Microscópio SPM - Scanning Probe Microscopy - modelo NanoScope IIIa operando no modo contato. Nesse modo de operação, a ponta do cantilever fica em contato direto com a superfície da amostra e durante a varredura fornece detalhes de sua topografia. Amostras com tratamentos CPBS e CPBOS foram analisadas e as imagens obtidas antes e após a imersão em solução 1,0 mM de NaCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 1,0 mM de NaCl para amostras com tratamento CPB, CPBC6, CPBS e CPBOS é apresentada na Figura 1. Esta mostra que o potencial praticamente não se alterou após 60 minutos, indicando pouca atividade eletroquímica de todas as amostras nesse meio de ensaio. A amostra com tratamento CPBOS apresentou o potencial mais nobre, enquanto que o potencial de circuito aberto com menor valor foi obtido com a amostra com pré-tratamento CPB. Os outros dois tratamentos, CPBC6 e CPBS, apresentaram valores intermediários. A comparação dos valores de potencial a circuito aberto sugere que o tratamento CPBOS produz um filme com maior resistência entre os filmes obtidos. Segundo este critério, este tratamento poderia ser classificado como o revestimento mais protetor entre os testados. Todavia, o uso de outras técnicas eletroquímicas pode contribuir para uma melhor classificação desses revestimentos.

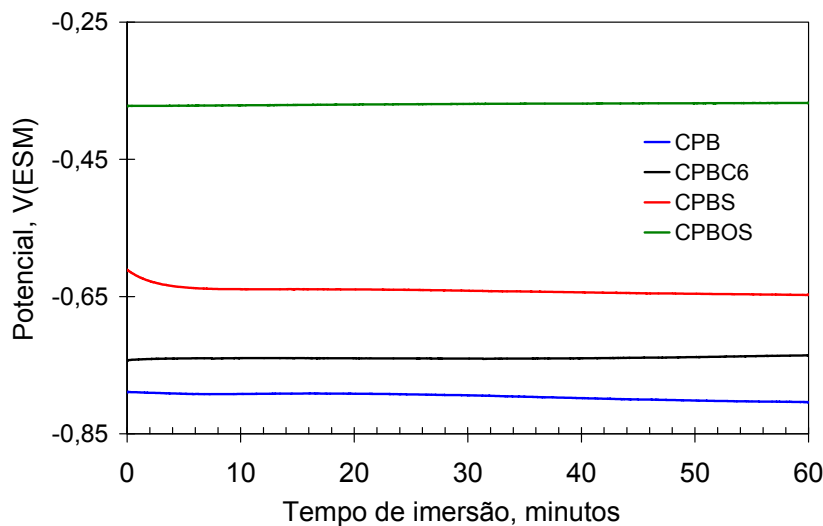


Figura 1. Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 1,0 mM de NaCl para amostras com tratamentos CPB, CPBC6, CPBS e CPBOS.

Diagramas de impedância obtidos após três dias de imersão em solução 1,0 mM NaCl para amostras da liga 7475-T761 com os tratamentos CPB, CPBC6, CPBS e CPBOS são apresentados na Figura 2(a) e 2(b). Imediatamente após os ensaios de impedância, as amostras foram polarizadas e as curvas de polarização obtidas estão apresentadas na Figura 3.

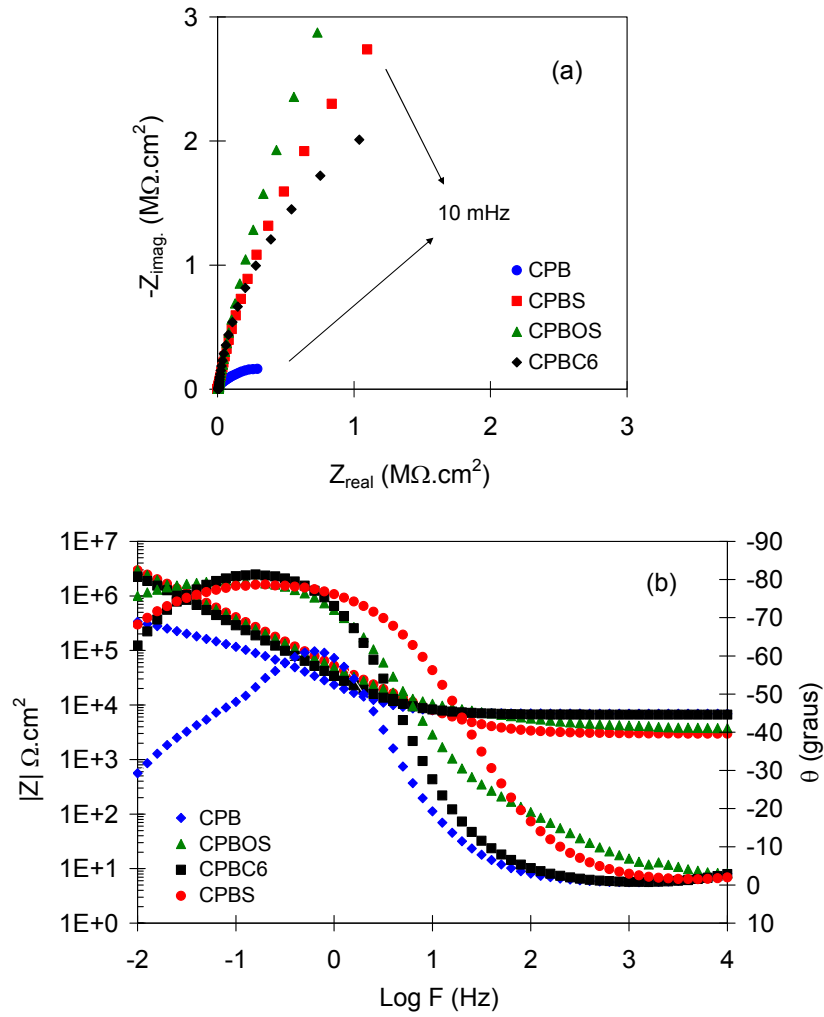


Figura 2. Diagramas de impedância para liga de alumínio AA7475-T761 com tratamentos CPB, CPBS, CPBOS e CPBC6, após três dias de imersão em solução 1,0 mM NaCl: (a) Nyquist e (b) Bode, módulo de Z e ângulo de fase.

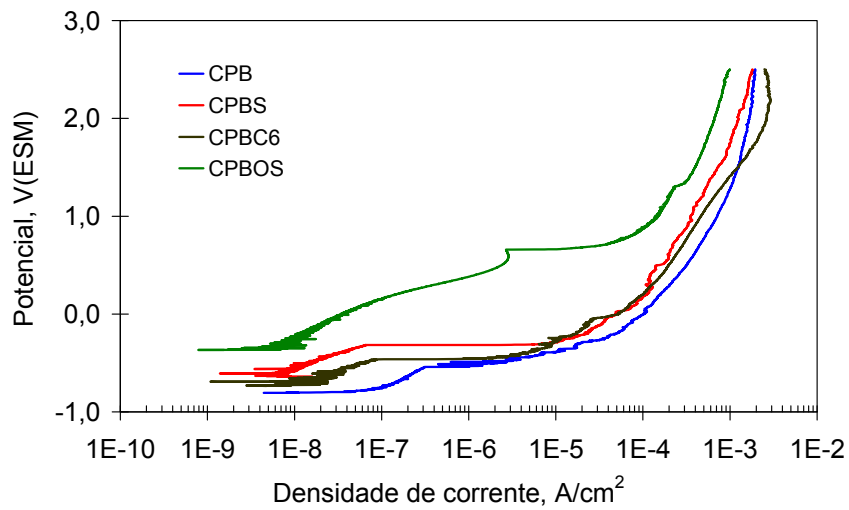


Figura 3. Curvas de polarização anódica para amostras da liga de alumínio AA7475-T761 com tratamentos CPB, CPBS, CPBOS e CPBC6, após três dias de imersão em solução 1,0 mM NaCl.

As curvas de polarização e os diagramas de impedância indicaram que a amostra com o pré-tratamento PB apresentou o pior desempenho entre os tratamentos utilizados. Maiores densidades de corrente, bem como menores impedâncias sugerem que o filme superficial sobre esta amostra é menos protetor quando comparado com os demais tratamentos testados. Este tratamento consistiu no desengraxe e desoxidação das amostras tendo sido usado como pré-tratamento para os outros tratamentos. Em contrapartida, o tratamento CPBOS foi associado com as menores densidades de corrente e maiores impedâncias, conforme mostrado nos diagramas de Nyquist. Esse tratamento, que consistiu em imersão em água fervente para aumento de espessura do óxido e posterior imersão em solução com moléculas de alcano difosfonato, produziu superfície com alta resistência à corrosão.

O tratamento de passivação com cromo hexavalente resultou em superfície com resistência à corrosão inferior à obtida pelo tratamento com moléculas auto-organizáveis.

Imagens de microscopia de força atômica, AFM, para amostras com tratamento CPBS e CPBOS, antes da imersão e após três dias de imersão em solução 0,1 M NaCl, são mostradas na Figura 4. As imagens obtidas antes da imersão em solução de cloreto indicam que o tratamento CPBOS produz cobertura mais completa do que o tratamento CPBS. A aparente maior cobertura proporcionada pelo filme de óxido mais espesso formado durante imersão em água fervente e, em seguida, exposto por várias horas à solução com moléculas de difosfonato, deve proporcionar melhor ancoragem para as moléculas de alcano difosfonato.

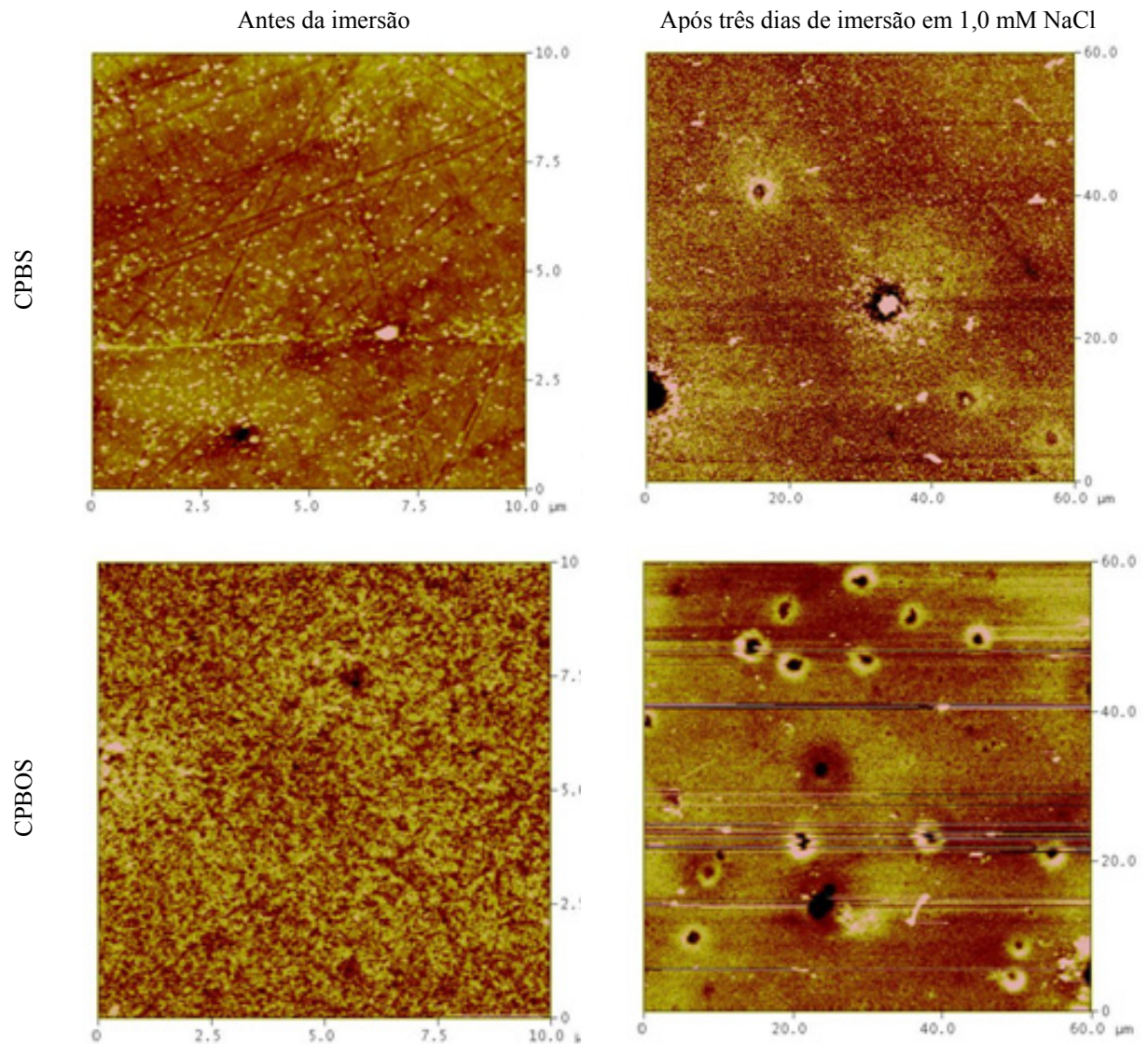


Figura 4. Imagens obtidas por microscopia de força atômica da liga 7475-T761 com tratamento CPBS e CPBOS antes e após três dias de imersão em solução 1,0 mM de NaCl.

As imagens de AFM obtidas após três dias de imersão em solução de cloreto sódico mostram vários pontos de corrosão localizada. Na superfície correspondente ao tratamento CPBS, são observados pites em menor número e o ataque localizado aparentemente ocorre em torno de inclusões. Por outro lado, a superfície referente ao tratamento CPBOS apresenta grande número de pites, provavelmente associados a precipitados pequenos, os quais já devem ter sido removidos da superfície, não sendo mais observados. A presença de um filme mais espesso e protetor sobre a matriz da liga correspondente ao *clad* para este último tipo de tratamento favorece a continuação do ataque localizado, uma vez este ter se iniciado em pontos fracos do filme, provavelmente associados com precipitados pequenos na superfície. Isto explica a formação de grande número de pites pequenos, mas aparentemente, mais profundos. Estes resultados sugerem que filmes de óxido espesso, porém descontínuos, podem ser perigosos para o desenvolvimento de pites profundos. A técnica de espectroscopia de impedância, isoladamente pode levar a conclusões inapropriadas, uma vez que um filme mais espesso resulta em maiores impedâncias.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios eletroquímicos e a microscopia de força atômica indicaram que embora o tratamento de imersão em água fervente seguido por exposição a solução com moléculas auto-organizáveis do grupo dos alcanos difosfonatos, produza filme mais espesso que o devido aos demais tratamentos testados, este pode favorecer a nucleação e propagação dos pites, o que resulta em maior densidade de pites, portanto um tratamento que pode se tornar perigoso.

5. AGRADECIMENTOS: Ao CNPq pelo suporte financeiro: Processo 472671/21010-3

6. REFERÊNCIAS

1. E. Hoque, J.A. De Rose, P. Hoffmann, H.J. Mathieu and B. Bhushan and M. Cichomski, Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 124, 174710, 2006.
2. I. Maegerle, E. Jaehne, A. Henke, H-J. P. Adler, C. Bram, M. Stratmann, Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface, *Progress In Organic Coatings*, 34, 1, 1998.
3. C.D. Bain, E.B. Troughton, Y-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the American Chemical Society*, 11,321, 1989.
4. A. Ulman, Formation and structure of self assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96, 4, 1533, 1996.
5. K.R. Stewart, G.M. Whitesides, H.P. Godfried, I.F. Silveira, Improved adhesion of thin conformal organic films to metal surface, *Reviews of Scientific Instruments*, 57, 1381, 1986.
6. E.P. Banczek, S.R. Moraes, S.L. Assis, I. Costa and A.J. Motheo, Effect of surface treatments based on self-assembling molecules and cerium conversion coatings on the corrosion resistance of the AA3003 aluminum alloy, *Materials and Corrosion*, 62, DOI: 10.1002/maco.201106205, 2011.

7. DETALHES DOS AUTORES



S.L. Assis é graduado em engenharia química pela Universidade Federal de São Carlos, possui mestrado e doutorado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Atualmente é pesquisador no IPEN/CNEN-SP atuando na área de corrosão e proteção de materiais metálicos.



S. de Souza possui licenciatura plena em física e doutorado em ciência e engenharia de materiais, pela Interunidades IFSC, IQSC. Desenvolveu projetos de pós doutoramento no Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de São Carlos, USP e no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP



D.S. Yoshikawa, possui graduação em física médica pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"-UNESP, mestrado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Atualmente está iniciando o doutorado em Tecnologia Nuclear- IPEN, atuando na área de corrosão e proteção de materiais metálicos



I. Costa é engenheira química. Possui mestrado pela Universidade de São Paulo, doutorado pela University of Manchester Institute of Science and Technology, tendo desenvolvido seus trabalhos de doutoramento no Corrosion and Protection Centre (UMIST). Atualmente é pesquisadora na área de Corrosão no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), sendo responsável por várias pesquisas em temas como corrosão e proteção de ligas de alumínio, biomateriais, proteção de aços galvanizados e de aços fosfatizados.

SURFACE TREATMENTS BASED ON SELF ASSEMBLING MOLECULES FOR CORROSION RESISTANCE OF ALCLAD 7475-T761 ALLOY

ABSTRACT: This work investigates the influence of surface treatments based on self assembling molecules of the alkane diphosphonate group on the corrosion resistance of aluminum alloy 7475-T761 Alclad. Samples of Alclad 7475-T761 alloy, were polished, degreased in alkaline solution and deoxidized, and then subjected to a treatment that consisted in immersion in boiling water (boehmitization) to promote thickening of aluminum hydrated oxide. Subsequently to this treatment, the samples were immersed in a solution of alkane diphosphonate (self assembling molecules) whose concentration was determined by the critical micelle concentration (CMC). For comparison, samples surface treated in a solution with hexavalent chromium were also tested. The corrosion resistance of the samples with the two types of surface treatments was evaluated by electrochemical techniques. The results showed that the surface treatment with self assembling molecules after boehmitization solution was more effective for corrosion protection of the Alclad -T761 alloy than that with hexavalent chromium.

Keywords: Self assembling molecules, CMC, electrochemical techniques, Alclad