

REVESTIMENTO SOL-GEL CONTENDO INIBIDOR DE CORROSÃO ENCAPSULADO PARA PROTEÇÃO DE LIGAS AA2024

Sol-gel coating containing encapsulated corrosion inhibitor for protection of AA2024 alloys

Lais de Campos Barbieri¹, Brenda Diane Pereira Martins², Renata Batista Rivero Garcia³, Elizabete Yoshie Kawachi⁴

Resumo: As ligas AA2024-T3 são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial devido a sua baixa densidade, boa resistência a fraturas e alta resistência mecânica. No entanto, a presença de cobre torna essas ligas propensas à corrosão. Diversos revestimentos protetores e inibidores contra corrosão vêm sendo estudados para substituir os tradicionais tratamentos a base de Cr^{6+} , e resultados promissores estão sendo encontrados com revestimentos *self-healing*. Este trabalho estudou o encapsulamento de nitrato de cério em micropartículas ocas de polímero de uréia-formaldeído e incorporação dessas em sistema sol-gel à base de silício, para posterior deposição na forma de filme sobre substratos de AA2024, com intenção de avaliar as propriedades autorreparadoras/inibidoras do cério na proteção da liga AA2024 contra corrosão.

Palavras-chave: Corrosão. *Self-healing*. AA2024.

Abstract: AA2024-T3 alloys are widely used in the aerospace industry due to their low density, good fracture resistance and high mechanical strength. However, the presence of copper makes these alloys prone to corrosion. Several coatings that protect against and inhibit corrosion have been studied to replace traditional Cr^{6+} -based treatments, and promising results are being found with self-healing coatings. This work studied the encapsulation of cerium nitrate in hollow urea-formaldehyde polymer microparticles and their incorporation in a silicon-based sol-gel system for subsequent film deposition on AA2024 substrates, with the intention of evaluating the self-repairing / inhibiting properties of cerium in the protection of AA2024 alloy against corrosion.

Keywords: Corrosion. Self-healing. AA2024.

1. Mestranda em Química Dos Materiais pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos, SP – Brasil. E-mail: barbieri.lais@gmail.com

2. Mestranda em Química dos Materiais pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos, SP – Brasil. E-mail: bre.dpmartins@gmail.com

3. Doutora em Engenharia Aeronáutica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Oficial do quadro de Magistério em Física da Academia da Força Aérea – Pirassununga, SP – Brasil. E-mail: renata.rivero@gmail.com

4. Doutora em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Professora associada do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos, SP – Brasil. E-mail: bete@ita.br

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema que pode se iniciar em uma trinca e comprometer as propriedades do material, levando a falhas catastróficas. Por exemplo, a queda de uma aeronave ocorrida em 1994, no Brasil, em que metade da sua tripulação morreu. Os relatórios do acidente indicaram que a pá da hélice havia quebrado em função de corrosão por pites e corrosão intergranular, o que facilitou propagar trincas de fadiga, além de comprometer as propriedades da peça atingida (LI; CALLE, 2007). A corrosão de metais causa perdas financeiras substanciais e requer esforços para limitar seu impacto. Estima-se que cerca de 2 a 5% do produto interno bruto (PIB) nacional de países como os Estados Unidos são gastos com danos causados diretamente pela corrosão (KOCH et al., 2006; SAMADZADEH et al., 2010).

As ligas de alumínio, sobretudo a AA2024 (Al-Cu-Mg-Mn), são comumente utilizadas na indústria aeroespacial em virtude das propriedades desses materiais, como baixa densidade, boa resistência à fratura e alta resistência mecânica. As partículas intermetálicas que se depositam nos contornos de grão da liga são responsáveis por essas propriedades, mas também diminuem a resistência à corrosão natural do alumínio. Sistemas de revestimento para proteção dessas ligas costumavam usar cromo como o melhor agente inibidor de corrosão, no entanto, os íons Cr^{6+} presentes nesses tratamentos possuem propriedades carcinogênicas e poluentes e esse uso tem sido banido, segundo as regulações *Restriction on Hazardous Substances* (RoHS - 2002/95/EC), da União Europeia, *Toxic substances control act* (TSCA) e *Occupational safety and health administration* (OSHA), dos Estados Unidos (EUROPEAN UNION, 2003; BARAL; ENGELKEN, 2002). Assim, outros tipos de revestimentos protetores e autorreparadores vêm sendo utilizados para controlar e prevenir danos causados por processos corrosivos. Um sistema promissor é a incorporação e a liberação controlada de um inibidor de corrosão em revestimentos, o que pode proteger o material antes que danos irreversíveis aconteçam (BUHROW et al., 2011). O cério tem se mostrado um inibidor eficiente contra processos corrosivos, sendo promissor substituto do cromo, visto que não apresenta as propriedades poluentes e carcinogênicas do cromo VI (ZAID et al., 2008).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das micropartículas com nitrato de cério encapsulado foi adaptada de Matsuda et al. (2016). Colocou-se em um béquer 14,25 g de Span 80, 0,74g de Tween 80 e 200 g de glicerina. Em outro béquer, adicionaram-se 4 g de resina ureia-formaldeído previamente preparada, 4 g de metil 3-mercaptopropionato, 10 g de propanona, 2 g de água deionizada, 5 g de peróxido de hidrogênio e 1 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Assim, a fase oleosa foi preparada no primeiro béquer, e a fase aquosa foi preparada no segundo béquer. Adicionou-se a fase aquosa na fase oleosa, com agitação mecânica por 30 min. A emulsão preparada foi homogeneizada com sonda ultrassônica durante 10 min e novamente agitada mecanicamente por 3 h a 50°C. Após, filtrou-se a emulsão a vácuo para separação das micropartículas, e realizou-se lavagem dessas micropartículas com hexano.

Para preparar o filme sol-gel utilizou-se reator de vidro com sistema de refrigeração por água, no qual foi adicionado 15,10 mL de tetraetoxissilano (TEOS), 15,90 mL de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) e 10 mL de isopropanol e que foi deixado sob agitação ultrassônica com amplitude (λ) de 50% e frequência (f) de 0,5 Hz, por 5 min. Feito isso, adicionou-se 3 mL de ácido nítrico e 3,4 mL de água deionizada e continuou-se a agitação ultrassônica por 30 min, a temperatura de 10°C.

Para incorporação das microcápsulas foi adicionado 0,1 g das microcápsulas com nitrato de cério (III) encapsulado em 5 mL de isopropanol. Deixou-se essa solução em banho de ultrassom por 15 min para desaglomeração das cápsulas. Com a ajuda de uma micropipeta, coletou-se 3 mL da solução com as micropartículas suspensas e adicionou-se a amostra coletada ao sol. A aplicação do revestimento com as micropartículas incorporadas nas placas de AA2024 foi feita por meio de *dip-coater*. A liga foi mergulhada na solução ainda em forma de sol, com velocidade de imersão/emersão de 1 mm/s e permanência de 1 s na solução. Colocou-se a placa metálica molhada com o filme e as micropartículas para secar a fim de evaporar os solventes e formar o filme gel.

Para caracterizar a morfologia dos revestimentos e identificar a presença de micropartículas de cério (III), foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tescan Vegan 3.

O teste de polarização linear foi realizado utilizando-se potenciostato Autolab® PGSTAT30 em uma célula eletrolítica

de três eletrodos, sendo eles o eletrodo de referência (Ag/AgCl saturado), o eletrodo de trabalho (substrato não revestido e substrato revestido com e sem micropartículas) e o contraeletrodo (espiral de platina). A área exposta ensaiada foi de 0,39 cm², e o eletrólito empregado foi uma solução de NaCl a 0,1 mol/L, aerada naturalmente, em temperatura ambiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias obtidas por MEV para os substratos de alumínio 2024 revestidos com sol-gel de silício. O revestimento que contém as microcápsulas mostra-se

homogêneo e não apresenta trincas consideráveis, conforme Figura 1A, que indica que as microcápsulas foram incorporadas e que, apesar de não estarem homogeneamente distribuídas, elas não se encontram aglomeradas (Figura 1B). Nas Figuras 1C e 1D, observa-se o revestimento sol-gel sem incorporação das microcápsulas, o qual apresenta algumas irregularidades, mas aparentemente sem trincas e defeitos que exponham a superfície do substrato.

Na Figura 2, apresentam-se as curvas de polarização linear da amostra AA2024 sem nenhum revestimento (2A), da amostra AA2024 com o filme sol-gel sem a presença de micropartículas (2B) e da amostra AA2024 com o filme sol-gel e com micropartículas incorporadas (2C).

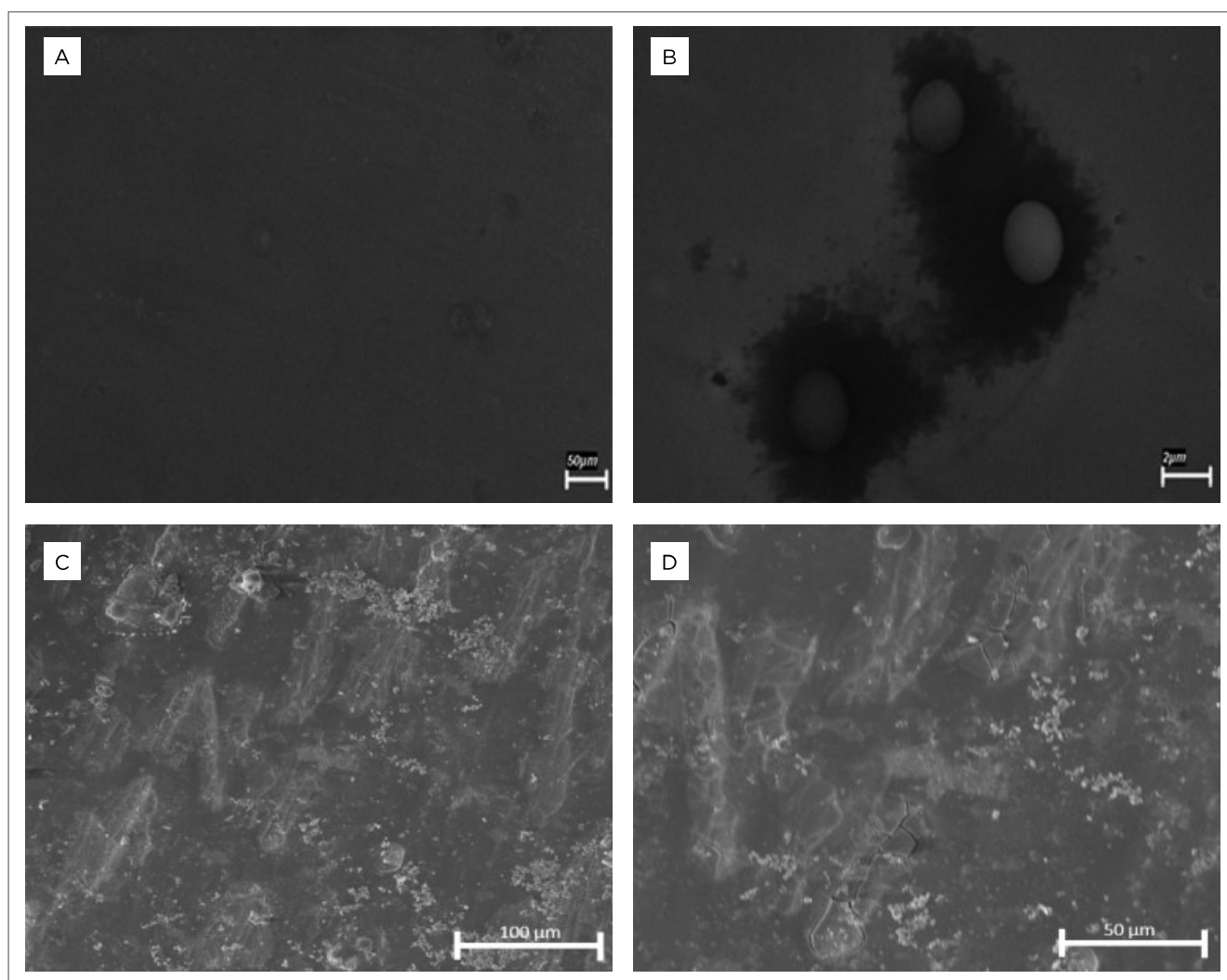


Figura 1. Micrografias pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) de substratos de AA2024 com revestimento sol-gel, (A e B) com adição de micropartículas e (C e D) sem adição de micropartículas.

A Tabela 1 mostra os valores de potencial e densidade de corrente obtidos com base na análise gráfica.

É possível observar que a presença do filme sem as micropartículas deixou a liga AA2024 menos suscetível à corrosão, pois o potencial sofreu aumento de valor de $-0,54\text{ V}$ (AA2024 sem revestimento) para $-0,30\text{ V}$ (com revestimento sol-gel). Quando as micropartículas foram incorporadas, o potencial se tornou positivo, apresentando aumento significativo, o que significa, do ponto de vista termodinâmico, aumento da resistência da peça metálica aos ataques corrosivos.

O valor da densidade de corrente do sistema filme com adição de microcápsulas é menor do que nas amostras de liga pura, porém maior do que na liga com filme sem adição de microcápsulas. Cineticamente, uma vez iniciado o processo corrosivo na amostra AA2024 revestida com sol-gel contendo microcápsulas, a degradação da amostra tende a ser mais rápida do que a da liga AA2024 revestida com sol-gel apenas e tende a ser mais lenta do que a da liga AA2024 sem nenhum revestimento.

4. CONCLUSÃO

O revestimento sol-gel com micropartículas incorporadas causou aumento considerável de valor de potencial, o que indica menor suscetibilidade da liga a processos corrosivos,

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos do substrato AA 2024 não revestido e revestido com diferentes sistemas sol-gel.

Substrato	Potencial (V)	Densidade de corrente (A/cm^2)
AA2024 não revestido	$-0,54$	$5,75 \times 10^{-8}$
AA2024 revestido com sol-gel	$-0,30$	$1,81 \times 10^{-10}$
AA2024 revestido com sol-gel contendo microcápsulas	$+0,16$	$2,83 \times 10^{-8}$

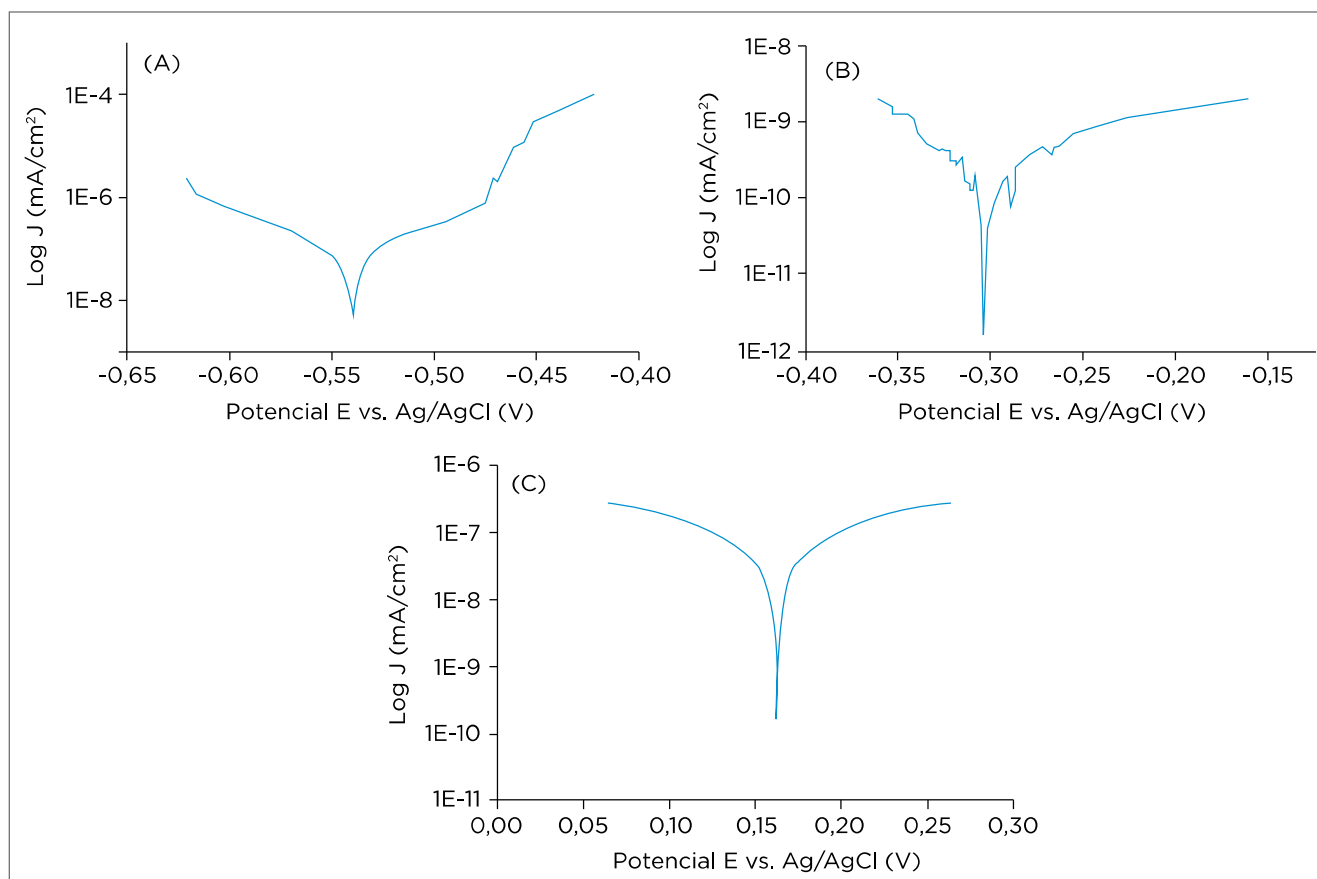


Figura 2. Curvas de polarização do substrato AA2024 (A) sem revestimento, (B) revestido com sol-gel sem microcápsulas e (C) revestido com sol-gel com adição de microcápsulas.

portanto, os resultados estão de acordo com o esperado para a proteção da liga AA2024 contra corrosão. Do ponto de vista cinético, o filme sem a presença de micropartículas mostrou-se mais eficiente, visto que seu valor de densidade de corrente é menor. No entanto, o valor de densidade de corrente do sistema AA2024/filme/micropartículas indica que a degradação causada por corrosão será mais lenta do que a degradação apresentada pela liga AA2024 sem revestimento.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) — Processo nº 88882.161950/2014-01 — e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) — Processo nº 311215/2016-5.

REFERÊNCIAS

BARAL, A.; ENGELKEN, R.D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science and Policy*, v. 5, n. 2, p. 121-133, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X)

BUHROW, J.; LI, W.; JOLLEY, S.; CALLE, L.M. Microencapsulation technology for corrosion mitigation by smart coatings. *NASA technical report*, 2011

EUROPEAN UNION. *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*. OFF. J. Eur. Union, 2003.

KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI, Y.P.; PAYER, J.H. *Corrosion costs and prevention strategies in the United States, FHWA-RD-01-156*, U.S. Washington, D.C.: Department of Transportation, Federal Highway Administration, 2006.

LI, W.; CALLE, L.M. Microencapsulation for corrosion detection and control. *NASA Technical Report*, 2007.

MATSUDA, T.; JADHAV, N.; KASHI, K.B.; JENSEN, M.; SURYAWAHSHI, A.; GELLING, V.V. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules. *Progress in Organic Coatings*, v. 90, p. 425-430, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.021>

SAMADZADEH, M.; HATAMI BOURA, S.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S.M.; ASHRAFI, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Progress in Organic Coatings*, v. 68, n. 3, p. 159-164, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.01.006>

ZAID, B.; SAIDI, D.; BENZAID, A.; HADJI, S. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA 6061 aluminium alloy. *Corrosion Science*, v. 50, n. 7, p. 1841-1847, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.006>