

LUIS ENRIQUE MORALES PALOMINO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE
REVESTIMENTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS APLICADOS
SOBRE A LIGA DE Al 2024-T3**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2007

LUIS ENRIQUE MORALES PALOMINO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE
REVESTIMENTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS APLICADOS
SOBRE A LIGA DE AI 2024-T3**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr Hercílio Gomes de Melo

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Morales Palomino, Luis Enrique

**Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3 / L.E. Morales Palomino. -- São Paulo, 2007.
200 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Corrosão 2. Eletroquímica 3. Alumínio 4. Revestimento de superfície I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, em primeiro lugar, pelo seu infinito amor e proteção.
- Meus sinceros agradecimentos a meu orientador Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, pela orientação, confiança, incentivo, e, sobretudo, por sua amizade. Seu apoio foi essencial para a finalização deste trabalho.
- À EMBRAER, pelo fornecimento das peças de alumínio.
- À Prof. Dra. Idalina Viera Aoki pela amizade, pelo grande incentivo e pelas valiosas contribuições e idéias neste trabalho.
- À Prof. Dra. Isabel Correia Guedes pela amizade e pelas sugestões brindadas nos seminários do departamento que foram de muita ajuda para as correções deste trabalho.
- Ao Prof. Assis Vicente Benedetti e à Prof. Dra. Isolda Costa pelas valiosas contribuições oferecidas no exame de qualificação.
- Aos amigos Dr. Augusto Câmara Neiva, Dra. Patrícia Helena Lara dos Santos Matai pela força e companhia sempre agradável.
- Aos meus amigos do LEC: Rocio, Paulo, Isabella (agora é minha vez de te chamar de cabeça), Mazinha, Serginho, Patrícia, Jean, Vera, Marcinha, Glorys obrigado pela companhia sempre agradável, foi muito bom conhecer a todos vocês.
- Aos técnicos do Laboratório (LEC-DEQ) Antonio Carlos (Tato) e Tereza mais do que técnicos grandes amigos, nossa mainha agora sei que sua presença foi muito importante.
- Aos amigos do GP2: Prof. Dr Gil Anderi da Silva, Paulo Henrique, Marcelo, e a minha amiga Fernanda (ainda lembro o sofrimento que passamos no jogo do TIMÃO no 2005).
- Às minhas amigas da biblioteca Maria Lúcia Adamo Attar e Fátima Suely Roldan, obrigado por sua amizade e constante colaboração.
- Ao pessoal da secretaria, Elisete, Graça, Alexandre, obrigado por tudo.
- Ao Tadeu (DEQ) por ter fornecido apoio material para a realização da parte experimental.
- Ao Vinicius (PMT) obrigado meu amigo pelo apoio na realização dos ensaios no MEV.
- A mis grandes amigos Peruanos: Dennis, Luchin, Marcão, Andres, Carlitos, Jorge, Gino, Zori, etc. etc, gracias por la amistad brindada.
- Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.
- Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade que me concedeu para realizar este trabalho.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus agradecimentos sinceros.

RESUMO

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável, aliada com uma maior conscientização com relação à preservação do meio ambiente, tem incentivado pesquisas com a finalidade de encontrar substitutos ambientalmente amigáveis para os eficientes sistemas à base de cromo hexavalente (Cr^{6+}), que são empregados como pré-tratamento em ligas de alumínio de alta resistência utilizadas na indústria aeronáutica. Neste trabalho, o desempenho do silano BTSE (Bis-1,2-(trietoxisilil) etano) como método de proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024-T3 foi investigado utilizando técnicas de caracterização eletroquímicas, microestruturais e químicas. Para melhorar as propriedades anticorrosivas do sistema, a camada de silano foi modificada pela introdução de aditivos, tendo sido estudados também sistemas em bi-camada. Efeitos das condições de cura (tempo e temperatura) do BTSE e da quantidade de modificantes sobre as propriedades dos substratos revestidos também foram avaliados. Para os estudos eletroquímicos, realizados em solução de NaCl 0,1 M, foram empregadas a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. As técnicas de caracterização morfológica e microestrutural foram microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas de ângulo de contato. A caracterização da composição e do estado químico da camada foi realizada usando as espectroscopias por energia dispersiva de Raios-X (EDS), de infravermelho (IR) e de fotoelétrons excitados (XPS). Os resultados dos ensaios de corrosão mostraram que a adição dos modificantes à camada de BTSE melhora o desempenho anticorrosivo do sistema, o qual também teve seu comportamento melhorado quando utilizado em forma de bi-camada. Verificou-se que um excesso de aditivos tende a deteriorar as propriedades protetoras do silano, e que o aumento do tempo e da temperatura de cura é benéfico para as propriedades anticorrosivas dos diferentes sistemas. Os resultados dos ensaios de caracterização química e microestrutural também detectaram que os modificantes contribuem para uma melhor cobertura do substrato pela camada de silano, assim como para uma maior reticulação da mesma, sem, no entanto, modificar sua estrutura química e física.

ABSTRACT

The increasing concern with sustainable development, allied with a stronger awareness with environmental preservation, has stimulated researches in order to find environmentally friendly substitutes to replace the efficient hexavalent chromium-based pre-treatment systems (Cr^{6+}) used to protect high-strength aluminium alloys employed in the aircraft industry. In this work, the performance of BTSE (bis-1, 2-(triethoxysilyl) ethane) as a protection method against corrosion of aluminium alloy 2024-T3 was investigated using electrochemical, microstructural and chemical characterization techniques. In order to improve the system anticorrosion properties, modifiers were added to the silane layer, and bi-layers systems were also tested. The effects of the silane curing conditions (time and temperature) and of the modifiers amounts on the properties of the layers were also evaluated. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic and cathodic potentiodynamic polarization curves were employed for the electrochemical studies, which were performed in 0.1 M NaCl solution. For microstructural and morphological characterization, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurements were used. The chemical state and the composition of the different layers were evaluated using X-ray photoelectrons (XPS), infrared (IR) and X-ray dispersive energy (EDS) spectroscopy. The results of the corrosion studies have shown that the addition of modifiers to the BTSE layer improves its anticorrosion performance, which was also improved in the bi-layers systems. It was also verified that addition of modifiers excess hinders the performance of the layers, as well as that increasing curing time and temperature are beneficial to the anticorrosion properties of the systems. The results of the different chemical and microstructural analyses showed that the modifiers contribute to better substrate coverage by the silane layer, as well as to a more complete reticulation. However, this does not imply in modifications of the chemical and physical structure of the layer.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1	Corrosão da liga de alumínio (Al 2024-T3) usada na indústria aeronáutica...	5
2.2	Controle da corrosão e sua significância – o papel dos cromatos.....	7
2.2.1	Auto-regeneração “ <i>self-healing</i> ” dos cromatos.....	12
2.3	Tratamentos de superfície alternativos ao cromato.....	13
2.3.1	Fosfatização.....	13
2.3.2	Camadas de sol-gel.....	14
2.3.3	Camadas de conversão de cério.....	15
2.3.3.1	Auto-regeneração (<i>self-healing</i>) das camadas de conversão de Ce.....	17
2.3.3.2	Ce como inibidor de corrosão para o Al.....	19
2.4	Camadas de silanos.....	21
2.4.1	Parâmetros que influenciam a formação das camadas de silanos.....	29
2.4.1.1	Tratamento superficial do metal para a interação com o silano.....	29
2.4.1.2	Hidrólise e condensação da solução de silano.....	30
2.4.1.3	Concentração de silanos na solução de hidrólise.....	31
2.4.1.4	pH da solução de hidrólise.....	33
2.4.1.5	Tempo e temperatura de cura.....	34
2.4.2	Proteção anticorrosiva de diferentes metais com silano.....	35

2.4.2.1	Proteção do Al e de suas ligas por silanos.....	39
2.4.3	Camadas de silanos modificadas.....	43
2.4.3.1	Adição de nanopartículas de sílica.....	44
2.4.3.2	Modificação com terras raras.....	46
2.4.3.2.1	Auto-regeneração do Ce quando adicionado às camadas de silano.....	51
2.4.3.2.2	Possibilidade do Ce contribuir para a reticulação da camada de silanos.....	54
2.5	Proteção de metais contra a corrosão com sistemas em bi-camada.....	56
2.6	Técnicas empregadas para caracterização das camadas obtidas.....	60
2.6.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	61
2.6.1.1	Uso de circuitos equivalentes para análise e ajuste dos resultados de impedância obtidos com camadas de conversão de Cério e com silanos.....	65
2.6.2	Demais técnicas utilizadas.....	71
2.6.2.1	Espectroscopia de elétrons Auger (AES).....	72
2.6.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	73
2.6.2.2.1	Efeitos químicos em XPS.....	74
2.6.2.2.2	Análise qualitativa-quantitativa por XPS.....	74
2.6.2.2.3	Instrumentação utilizada em AES e XPS.....	75
2.6.2.3	Microscopia de força atômica (AFM).....	76
2.6.2.4	Espectroscopia no infravermelho (IR).....	78
2.6.2.5	Ângulo de contato.....	79
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
3.1	Materiais.....	81
3.1.1	Liga de alumínio 2024-T3.....	81
3.1.1.1	Preparação do substrato metálico.....	82
3.1.2	Silano utilizado.....	82

3.1.3	Nanopartículas de sílica.....	83
3.2	Preparação das soluções e aplicação dos revestimentos.....	84
3.2.1	Solução de conversão de Ce.....	84
3.2.2	Solução de silano (BTSE) em etanol/água.....	84
3.2.2.1	Soluções de BTSE modificadas.....	85
3.2.2.2	Aplicação do silano ao substrato de Al.....	85
3.2.2.3	Cura das camadas de silano.....	86
3.3	Caracterização eletroquímica.....	86
3.3.1	Acompanhamento do potencial de circuito aberto (PCA).....	87
3.3.2	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica.....	87
3.3.3	Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	88
3.3.3.1	Ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes.....	89
3.3.4	Resistência à polarização.....	90
3.4	Técnicas de caracterização química e microestrutural.....	90
3.4.1	Espectroscopia no infravermelho.....	90
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	91
3.4.3	Ângulo de contato.....	91
3.4.4	Análises por espectroscopias de elétrons Auger e fotoelétrons de raios-X (AES/XPS).....	92
3.4.5	Microscopia de Força atômica (AFM).....	93
3.4.6	Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET).....	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
4	Camadas a base de silano.....	95
4.1	Obtenção da camada de silano sobre a liga Al 2024-T3 como recebida e atacada em solução de NaOH 0,5M seguido de ataque em solução de ácido acético (HAc) 0,5M.....	95

4.2	Comparação do comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1M e no PCA, para a liga Al 2024-T3 com camada de silano após tratamento com NaOH ou NaOH+HAc.....	100
4.3	Efeito do tempo de cura sobre a formação da camada de silano.....	107
4.4	Caracterização estrutural e química das camadas de silano curadas durante diferentes intervalos de tempo (100° C).....	110
4.5	Conclusões parciais.....	118
5	Obtenção de camadas de BTSE sobre a liga Al 2024-T3 a partir de soluções modificadas com nanopartículas sílica e/ou nitrato de cério (IV) e amônio....	120
5.1	Camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica.....	120
5.1.1	Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica.....	124
5.1.2	Proposta de mecanismo de inibição da camada de silano com sílica.....	129
5.2	Camadas de BTSE dopadas com nitrato de cério (IV) e amônio.....	132
5.2.1	Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nitrato de cério (IV) e amônio.....	134
5.3	Camadas de BTSE modificadas com nitrato de cério (IV) e amônio e nanopartículas de sílica.....	138
5.3.1	Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica e dopadas com nitrato de cério (IV) e amônio.....	139
5.4	Comparação entre as camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos investigados.....	141
5.4.1	Caracterização química.....	142
5.4.2	Caracterização eletroquímica.....	144
5.4.2.1	Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos.....	147
5.4.2.1.1	Significado físico do modelo adotado.....	147
5.5	Efeito da temperatura e do tempo de cura sobre o comportamento anticorrosivo das camadas de BTSE modificadas com adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica de 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio.....	151

5.5.1	Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camadas de BTSE modificadas com sílica e Ce e curadas a 150°C por diferentes período.....	152
5.6	Análises por XPS das camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos.....	157
5.7	Conclusões parciais.....	161
6	Sistemas em bi-camada.....	163
6.1	Projeto fatorial de experimentos para otimizar o banho de conversão de cério.....	163
6.2	Investigação da propriedade de auto-regeneração da camada de conversão de Ce.....	174
6.3	Caracterização eletroquímica da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano.....	176
6.4	Caracterização microestrutural e química da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano.....	184
6.5	Ajustes por circuitos equivalentes dos diagramas de impedância das amostras revestidas com as diferentes camadas protetoras.....	189
6.6	Ensaio de aderência entre a camada de silano e a camada de conversão de Ce.....	191
6.7	Conclusões parciais.....	195
7	Bi-camadas (Ce-silano) modificadas com nanopartículas sílica e/ou nitrato de cério (IV) amônio.....	198
7.1	Caracterização eletroquímica das amostras revestidas com bi-camada modificada.....	198
7.2	Caracterização microestrutural e química da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada.....	201
7.3	Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bi-camadas de Ce-silano modificadas de acordo.....	208
7.4	Comparação do comportamento de EIS entre amostras da liga Al 2024-T3 protegidas com monocamada de silano modificada, bi-camada Ce-silano modificada e amostras com camada de conversão a base de cromo.....	209
7.5	Ensaio de SVET para amostras da liga Al 2024-T3 com monocamada de silano dopada com cério e para a bicamada modificada com sílica e cério.....	212

7.6	Conclusões parciais.....	214
	CONCLUSÕES.....	216
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	217
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	218

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Sistema de revestimento típico para um avião.....	3
Figura 2.1	Estrutura química esquemática: (a) mono-silano; (b) bis-silano.....	23
Figura 2.2	Esquema simplificado da ligação entre as moléculas de silano e a camada de hidróxido sobre o metal: (a) antes da condensação: pontes de hidrogênio na interface e (b) após a condensação: ligações covalentes na interface e formação da rede de siloxano.....	24
Figura 2.3	Ligações entre um silano e o substrato de Al: (a) bis-silano; (b) mono-silano.....	25
Figura 2.4	Esquema representativo para a incorporação do Ce no filme de silano.....	55
Figura 2.5	Circuito equivalente típico usado para ajustar os resultados de EIS de diferentes camadas de silano sobre o Al e suas ligas.....	67
Figura 2.6	Diagrama esquemático da emissão de elétrons Auger.....	72
Figura 2.7	Esquema do sistema combinado AES/XPS.....	75
Figura 2.8	Esquema do sistema de microscopia de força atômica.....	76
Figura 2.9	Esquema dos modos de operação de um microscópio de força atômica: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.....	77
Figura 3.1	Nanopartículas de sílica, e aglomerados formados a partir das nanopartículas primárias.....	83
Figura 3.2	Representação esquemática da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos realizados com amostras revestidas.....	87
Figura 3.3	Representação esquemática da montagem utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	89
Figura 4.1	Respostas de impedância, em solução de NaCl 0,1M, para a liga Al 2024-T3 pré-tratada em NaOH + HAc e revestida com camada de silano: (□) Sem remoção da lama rica em cobre; (■) Com remoção da lama rica em cobre (não curado); (○) Com remoção da lama rica em cobre (curado); (●) Substrato lixado. Tempo de imersão: 72horas. Condições de cura: 10 minutos a 100° C.....	97
Figura 4.2	Micrografias obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 após ataque com NaOH 0,5M (2 min.) + HAc 0,5M (5 min.), com camada de silano. Amostra enxaguada (sem lama rica em cobre) (A) e não enxaguada (com lama rica em cobre) (B) após o ataque com HAc. Aumento de 500X. Cura a 100° C por 10 minutos.....	99

Figura 4.3	Respostas de impedância em solução de NaCl 0,1M e no PCA para a liga Al 2024-T3 pré-tratada com NaOH ou com NaOH + HAc e revestida com camada de silano. Tempo de imersão na solução eletrolítica: 72horas. Cura durante 10 minutos a 100° C.....	101
Figura 4.4	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, em solução de NaCl 0,1M e no PCA para a liga Al 2024-T3 pré-tratada com NaOH ou com NaOH + HAc e revestida com camada de silano. Curvas obtidas após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 4.3. Cura durante 10 minutos a 100° C.....	102
Figura 4.5	Mapeamento por EDS da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de silano (a) região de referência (imagem por SEM); (b) mapeamento Fe; (c) mapeamento Mg; (d) mapeamento Si. Amostra pré-tratada na solução de NaOH 0,5M.....	103
Figura 4.6	Mapeamento por EDS da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de silano (a) região de referência (imagem por SEM); (b) mapeamento Fe; (c) mapeamento Mg; (d) mapeamento Si. Amostra pré-tratada na solução de NaOH 0,5M + HAc.....	104
Figura 4.7	Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE. Os números indicam os intermetálicos que foram analisados por EDS. Aumento de 500X. Amostra pré-tratada em duas etapas: NaOH + HAc. Cura durante 10 minutos a 100° C.....	105
Figura 4.8	Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE. Os números indicam os intermetálicos que foram analisados por EDS. Aumento de 1000X. Amostra pré-tratada em duas etapas: NaOH + HAc. Cura durante 10 minutos a 100°C.....	105
Figura 4.9	Resposta de impedância em solução de NaCl 0,1M para a liga Al 2024-T3 coberta com filme de silano curado por diferentes períodos de tempo. Amostras submetidas ao pré-tratamento padrão. Temperatura de cura de 100° C. Tempo de imersão 72h.....	108
Figura 4.10	Curvas de polarização anódica em solução de 0,1M para a liga de Al 2024-T3 revestida com filme de silano curado por diferentes intervalos de tempo. Curvas obtidas após o término dos experimentos de impedância apresentados na Figura 4.9.....	109
Figura 4.11	Imagens obtidas com câmara digital após o término dos ensaios de polarização apresentados na Figura 4.10 da região exposta ao eletrólito...	110
Figura 4.12	Micrografias por SEM da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE e curada por diferentes intervalos de tempo. (A) Sem camada (após pré-tratamento); (B) 10 minutos; (C) 1 hora; (D) 2 horas; (E) 6 horas; (F) 12horas; (G) 24 horas de tempo de cura. T = 100° C.....	111

Figura 4.13	Intensidade do pico de Si no espectro de EDS da amostra Al 2024-T3 cobertas com filme de BTSE curado durante diferentes períodos, amostras: (--) 10 minutos; (--) 1 hora; (--) 2 horas; (--) 6 horas; (--) 12 horas; (--) 24 horas de tempo de cura. T = 100° C.....	112
Figura 4.14	Imagem AFM em 2D e 3D da liga Al 2024-T3 após polimento.....	113
Figura 4.15	Imagem AFM em 2D e 3D da liga Al 2024-T3 revestida com silano (BTSE). Amostra curada por 10 minutos a 100°C.....	113
Figura 4.16	Espectro de infravermelho para amostras de BTSE sem e com cura. Filmes livres solidificados sem a presença do substrato (<i>free standing films</i>).....	115
Figura 4.17	Espectros no infravermelho das amostras da liga Al 2024-T3 recobertas com camada de BTSE curadas na estufa a 100°C por diferentes tempos de cura. No detalhe bandas relativas à ligação Si-O-Si.....	117
Figura 5.1	Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M, para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada com adição de diferentes concentrações de nanopartículas de sílica. Na legenda está indicada a concentração de sílica empregada. Ensaios obtidos após 72 h. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.....	121
Figura 5.2	Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camadas de silano modificadas com adição de diferentes concentrações de nanopartículas de sílica. Na legenda está indicada a concentração de sílica empregada. Curvas obtidas após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 5.1.....	123
Figura 5.3	Evolução da impedância, em solução de NaCl 0,1 M, para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de silano modificada com adição de 150 ppm nanopartículas de sílica. Ensaios realizados no PCA. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.....	123
Figura 5.4	Micrografias obtidas por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com adição de nanopartículas de sílica (150ppm). Aumento de 100X, no detalhe um aumento de 2000X junto com a análise por EDS que mostra o aglomerado rico em Si.....	124
Figura 5.5	Micrografia da superfície da liga Al 2024-T3 com a camada de BTSE modificada pela adição de nanopartículas de sílica (200ppm). Aumento de 150X. No detalhe um aumento de 1000X junto com a análise por EDS que mostra aglomerados ricos em Si.....	125
Figura 5.6	Espectros EDS para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica. Geral	

	representa a composição obtida em uma grande área selecionada (100X) e sílica representa o espectro obtido em uma região com aglomerado de nanopartículas de sílica.....	126
Figura 5.7	Imagem AFM para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 100ppm de nanopartículas de sílica. Amostra curada durante 30 minutos a 100°C.....	127
Figura 5.8	Imagem AFM para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150ppm de nanopartículas de sílica. Amostra curada durante 10 minutos a 100°C.....	128
Figura 5.9	Espectro do infravermelho para amostras de BTSE sem e com adição de 150ppm de nanopartículas de sílica. Cura a 150 °C durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.....	129
Figura 5.10	Modelo para o efeito das nanopartículas de sílica nas propriedades anticorrosivas das camadas de silano: (a) sem adição; (b) com pouca adição de sílica; (c) com maior adição de sílica.....	131
Figura 5.11	Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M, para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE dopada pela adição de nitrato de Ce (IV) e amônio. Na legenda está indicada a concentração de dopante empregada. Ensaio obtido após 72 h. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.....	132
Figura 5.12	Curvas de polarização anódica, em solução de NaCl 0,1 M, para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE dopada pela adição de nitrato de Ce (IV) e amônio. Na legenda está indicada a concentração de dopante empregada. Curvas obtidas após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 5.11.....	134
Figura 5.13	Micrografias da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE dopada com íons Ce. Aumento de 100X, no detalhe um aumento de 2000X. Análise de EDS de toda a região. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C. Solução de hidrólise com 10 ⁻³ M de nitrato de Ce (IV) e amônio	135
Figura 5.14	Imagem AFM da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada por 30 min a 100° C. Solução de hidrólise com 10 ⁻³ M de nitrato de Ce (IV) e amônio.....	136
Figura 5.15	Espectros no infravermelho para amostras de BTSE dopadas com 10 ⁻³ M de (colocar a concentração utilizada) íons Ce, não curada e curada a 150°C durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.....	137
Figura 5.16	Espectros no infravermelho para amostras de BTSE sem e com dopagem com 10 ⁻³ M de íons Ce. Amostras curadas a 150°C durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.....	138

Figura 5.17	Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M, para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopadas com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.....	139
Figura 5.18	Micrografias por SEM da liga Al-2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada com a adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopada com 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio. Aumento de 200X. No detalhe a camada com aumento de 2000X. Espectro de EDS das partículas de sílica.....	140
Figura 5.19	Imagens AFM para a liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada pela adição de 150ppm de nanopartículas de sílica e com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.....	141
Figura 5.20	Espectros no infravermelho para amostras de BTSE modificadas de acordo com diferentes procedimentos (<i>free-standing films</i>) Cura a 150° C durante 30 min.....	143
Figura 5.21	Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M, para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.....	145
Figura 5.22	Curvas de polarização anódica para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Diagramas obtidos após os experimentos de impedância da Figura 5.21.....	146
Figura 5.23	Curvas de polarização catódica para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C. Diagramas após 24 horas em NaCl 0,1 M.....	147
Figura 5.24	Circuito equivalente usado para ajustar os dados de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 com camadas de BTSE modificadas de acordo com diferentes procedimentos. Circuito usado para ajustar os diagramas da Figura 5.21.....	148
Figura 5.25	Resultados selecionados para ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 usando o circuito equivalente da Figura 5.24.....	149
Figura 5.26	Efeito da temperatura de cura sobre o comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M (72h), para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopadas com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas durante 30 minutos.....	151

Figura 5.27	Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M (72h), para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopada com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas a 150° C durante diferentes períodos.....	152
Figura 5.28	Diagramas de Nyquist e de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais (curva preta) e os obtidos com ajuste (curva vermelha), utilizando o circuito equivalente da Figura 5.24, para uma amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de silano modificada com sílica e cério. Cura de 30 min a 150° C. Diagrama experimental obtido após 72 horas de contato entre a amostra e a solução de NaCl 0,1M.....	153
Figura 5.29	Evolução, com o tempo de ensaio em solução de NaCl 0,1M, dos parâmetros R_s , R_{po} , R_{il} , R_{tc} , associados às resistências do eletrólito (A), poro (B), camada intermediária (C) e transferência de cargas (D) respectivamente. Amostras da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com sílica e cério. Amostras curadas a 150° C. Tempos de cura indicados na legenda das Figuras.....	155
Figura 5.30	Evolução, com o tempo de ensaio, em solução de NaCl 0,1M, dos parâmetros CPE_{si} , CPE_{il} , e CPE_{oxi} associados às capacitância da camada de silano (A), camada intermediária (B) e da dupla camada elétrica (C), respectivamente. Amostras da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com sílica e cério. Amostras curadas a 150° C. Tempos de cura indicados na legenda das Figuras.....	155
Figura 5.31	Contribuição quantitativa, determinada a partir dos espectros de XPS, para as espécies associadas com as ionizações C1s, O1s e Si2p. Espectros obtidos em amostras tratadas com BTSE modificado por diferentes procedimentos. O número perto de cada descrição do tratamento representa a temperatura de cura. Tempo de cura de 30 minutos.....	158
Figura 5.32	Picos de XPS para O1s (a) e para Si2p (b) para camadas de BTSE com e sem adição de íons Ce. Amostras curadas a 150° C por 30 min.....	160
Figura 6.1	Gráfico dos resíduos, em papel de probabilidade normal, para o projeto fatorial 2^4 para otimização das condições de obtenção da camada de conversão de Ce sobre a liga de Al 2024-T3.....	169
Figura 6.2	Comportamento de impedância para amostra da liga Al2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce após 72 h de imersão em NaCl 0,1M. Melhores resultados obtidos no projeto fatorial. Na legenda o número do tratamento.....	171
Figura 6.3	Curvas de polarização anódica, em solução de NaCl 0,1 M, para a liga Al-2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce. Curvas obtidas após os ensaios de impedância da Figura 6.3. Na legenda o número do tratamento (Tabela 6.2). Velocidade de varredura: $0,5 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$	172

Figura 6.4	Comportamento de impedância, após imersão em solução de NaCl 0,1M por 72h, para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce. Melhor (28) e pior (2) resultados obtidos pelo projeto....	173
Figura 6.5	Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce obtida a partir das condições determinadas na Tabela 6.6 (solução de conversão otimizada). Aumento de 2000X. No detalhe, espectro EDS da região representada.....	174
Figura 6.6	Imagem por SEM de uma amostra da liga Al 2024-T3 desbastada com lixa 600 e exposta durante 72 horas em uma solução de NaCl 0,5 M ao mesmo tempo que uma amostra revestida com camada de conversão de Ce. Os espectros de EDS correspondem a uma análise executada nos intermetálicos visíveis na Figura.....	176
Figura 6.7	Evolução dos valores de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 recoberta pela bi-camada Ce-silano. Cura a 100° C durante 10 minutos.....	177
Figura 6.8	Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.) e com a bi-camada Ce-silano. Tempo de ensaio: 24h.....	178
Figura 6.9	Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.), e com bi-camada Ce-silano. Tempo de ensaio: 72h. Amostra com bi-camada curada a 100° C por 10 minutos.....	179
Figura 6.10	Curvas de polarização anódica, em solução de NaCl 0,1M, para a liga de alumínio 2024-T3 T3 revestida com bi-camada Ce-silano, camada de conversão de Ce otimizada e com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Curvas obtidas após o término dos diagramas apresentados na Figura 6.9.....	179
Figura 6.11	Curvas de polarização catódica, em solução de NaCl 0,1M, para a liga de alumínio 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.) e com bi-camada Ce-silano. Tempo de imersão 24 horas. Amostras com bi-camada curada a 100° C por 10 minutos.....	180
Figura 6.12	Micrografias obtidas por SEM da liga Al 2024-T3 antes da imersão (A1, B1, C1, D1, E1,F1) e depois da imersão (A2, B2, C2, D2, E2, F2) em NaCl 0,1M durante 72 h. (A) Sem camada (após pré-tratamento padrão);	

	(B) camada de silano; (C) Camada de silano modificada; (D) Camada de cério; (E) bi-camada Ce-silano (não curado); (F) bi-camada Ce-silano (curado).....	182
Figura 6.13	Intensidade dos sinais de Si e de Ce no espectro EDS de amostras da liga Al 2024-T3 coberta com: (A) Al-Si (curado); (B) Al-Ce-silano (não-curado); (C) Al-Ce-silano (curado). Amostras curadas durante 10 minutos a 100° C.....	185
Figura 6.14	Imagem por AFM da superfície da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano. Amostra curada durante 10 minutos a 100° C.....	185
Figura 6.15	Perfis em profundidade determinados por AES para a liga Al 2024-T3 recoberta com camada de BTSE e com bi-camada Ce-silano curada durante 10 minutos a 100° C.	187
Figura 6.16	Espectro de espectroscopia no infravermelho para amostras com bi-camada Ce-silano sem e com cura. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.....	189
Figura 6.17	Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano juntamente com o modelo físico representativos da interface. Foi considerado que a camada intermediária e a camada de Ce respondem na mesma faixa de frequência	190
Figura 6.18	Micrografias obtidas por SEM da superfície da liga de Al 2024-T3 após teste mecânico consistindo em imersão durante 30 minutos em banho ultra-sônico: (A) camada de conversão de Ce; (B) camada de BTSE; (C) camada Ce-silano.	192
Figura 6.19	Intensidade dos picos EDS de Si (A) e Ce (B) nas diferentes camadas sobre a liga de Al 2024-T3, amostras antes e depois dos testes de adesão: (A) Al-Si; (B) Al-Si – ultra-som; (C) Al-Ce-Si; (D) Al-Ce-Si – ultra-som; (E) Al-Ce; (F) Al-Ce - ultra-som. Amostras curadas durante 10 minutos a 100 °C.....	193
Figura 6.20	Espectros no infravermelho para a liga de Al 2024-T3 com diferentes tratamentos (A) Al-Ce-Si; (B) Al-Ce-Si – ultra-som; (C) Al-Si; (D) Al-Si – ultra-som.....	194
Figura 6.21	Picos do Al 2s e Si 2p para a liga Al 2024-T3 revestida com o Al-Si (A), o Al-Ce-Si (B), antes e depois dos ensaios mecânico e eletroquímico.....	195
Figura 7.1	Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3: (A) revestida com bi-camada modificada de acordo com diferentes procedimentos; (B) comparação do comportamento da bi-camada modificada com monocamada modificada (150 ppm de nanopartículas de sílica e 10 ⁻³ M de nitrato de cério (IV) e amônio), e com bi-camada não modificada. Tempo de imersão 72 horas. Amostras curadas durante 30 minutos a 150° C.....	199

Figura 7.2	Curvas de polarização anódica em solução de 0,1M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificadas, com bi-camada não modificada e com monocamada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Curvas obtidas após os experimentos apresentados na Figura 7.1. Amostras curadas por 30 minutos a 150° C.....	200
Figura 7.3	Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,1M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificada, com bi-camada não modificada e com monocamada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Tempo de imersão de 24 horas. Amostras curadas por 30 minutos a 150° C.....	201
Figura 7.4	Micrografia obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com bi-camada Ce-silano modificada com adição de nanopartículas sílica (150ppm). Aumento de 2000X. No detalhe a análise EDS que mostra o aglomerado rico em Si.	202
Figura 7.5	Micrografia obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica (150ppm) e nitrato de cério (IV) e amônio (10^{-3} M). Aumento de 2000X. No detalhe análise EDS de toda a região.....	202
Figura 7.6	Imagem por AFM da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica.....	203
Figura 7.7	Imagem por AFM da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica e nitrato de Ce (IV) e amônio	204
Figura 7.8	Contribuição quantitativa por XPS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada pela adição de nanopartículas de sílica. Tempo de cura de 30 min.....	205
Figura 7.9	Contribuição quantitativa por XPS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada pela adição de nanopartículas de sílica e íons Ce. Tempo de cura de 30 min.....	206
Figura 7.10	Comparação das contribuições quantitativas, determinadas por XPS, para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica com e sem Ce. Tempo de cura de 30 min.....	207
Figura 7.11	Impedância em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de cromo industrial. Resultados após 72 horas.....	210
Figura 7.12	Impedância em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de conversão de cromo, com monocamada de silano modificada e bi-camada Ce-silano modificada. Modificação	

	realizada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio à solução de hidrólise. Amostras de silano curadas por 30 minutos a 150° C.	211
Figura 7.13	Mapas SVET obtidos sobre a superfície da liga Al 2024-T3 revestida com BTSE dopado com íons Ce. Ensaio em solução de NaCl 0,1M. Tempo de cura 30 minutos a 150° C.....	213
Figura 7.14	Mapas SVET obtidos sobre a superfície da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada de Ce-silano dopada com íons Ce e com adição de nanopartículas de sílica. Ensaio em solução de NaCl 0,1M. Tempo de cura 30 minutos a 150° C.	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Exemplos de silanos utilizados em tratamentos de metais.....	27
Tabela 2.2	Bandas de absorção características do infravermelho para os silanos.....	79
Tabela 3.1	Composição nominal da liga Al 2024-T3.....	81
Tabela 4.1	Análises por EDS nos intermetálicos identificados na Figura 4.7 (at %)...	106
Tabela 4.2	Análises por EDS nas regiões identificadas na Figura 4.8 (at %).....	107
Tabela 4.3	Resultados das medidas de ângulo de contato das monocamadas de BTSE curadas por diferentes tempos. Temperatura de cura 100°C. Média de 5 medidas.....	114
Tabela 4.4	Bandas de absorção no infravermelho do BTSE.....	115
Tabela 4.5	Composição nominal da amostra com silano curado sobre a liga Al 2024-T3 (% atômico). Cura a 100° C por 10 minutos.....	117
Tabela 5.1	Ângulos de contato para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificadas com diferentes quantidades de nanopartículas de sílica. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C. (5 medidas).....	128
Tabela 5.2	Ângulos de contato para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE dopada com nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas durante 30 minutos a 100°C. (5 medidas).....	136
Tabela 5.3	Ângulos de contato para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com BTSE modificado de acordo com diferentes procedimentos. Tempo de cura: 30 minutos a 100°C. (5 medidas).....	142
Tabela 5.4	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 com o circuito equivalente da Figura 5.24.....	150
Tabela 5.5	Expoentes das CPEs obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 com o circuito equivalente da Figura 5.24.....	150
Tabela 5.6	Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito. Ajuste realizado com o circuito equivalente da Figura 5.24.....	153
Tabela 5.7	Valores dos expoentes dos CPEs obtidos a partir do ajuste dos resultados experimentais com o circuito equivalente da figura 5.24.....	154
Tabela 6.1	Variáveis independentes do projeto fatorial com suas respectivas codificações e valores reais.....	164

Tabela 6.2	Matriz completa de experimentos, com ordem aleatória para preparação das amostras e realização dos ensaios eletroquímicos.....	165
Tabela 6.3	Valores do módulo de impedância em 5mHz para os diversos ensaios, 72 horas de ensaio.....	166
Tabela 6.4	Análise de variância para os resultados do projeto fatorial 2^4	167
Tabela 6.5	Comparação entre os valores de impedância a 5 mHz obtidos experimentalmente e pelo modelo matemático determinado a partir do projeto fatorial.	170
Tabela 6.6	Composição da solução de conversão otimizada pelo projeto fatorial em valores codificados e reais.	173
Tabela 6.7	Rp e limite BF do módulo de impedância para a liga Al 2024-T3 protegida com diferentes camadas após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Monocamadas curadas a 150 °C durante 30 min. Bi-camada curada a 100 °C durante 10 min.....	181
Tabela 6.8	Composição nominal da amostra com bi-camada Ce-silano sobre a liga Al 2024-T3 (% atômica). Cura durante 10 minutos a 100° C.....	186
Tabela 6.9	Resultados das medidas de ângulo de contato para a liga de Al 2024-T3 tratada com os diferentes procedimentos. Condições de cura para cada uma das amostras especificadas no texto.....	188
Tabela 6.10	Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 6.9 com o circuito equivalente da Figura 6.17...	190
Tabela 6.11	Efeito dos ensaios mecânicos sobre a impedância real (BF) da liga Al 2024-T3 recoberta com bi-camada Ce-silano, BTSE e camada de conversão de Ce. Ensaio após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Amostras curadas durante 10 minutos a 100 °C.....	193
Tabela.7.1	Ângulos de contato para a liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada modificada e curada durante 30 minutos a diferentes temperaturas. Média de cinco medidas.....	204
Tabela 7.2	Estimativas para os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas experimentais da Figura 7.1 (A) com o circuito equivalente da Figura 5.24.....	208
Tabela 7.3	Expoentes das CPEs obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 7.1 (A) com o circuito equivalente da Figura 5.24.....	208

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPA	Agência de Proteção Ambiental
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
CCC	camadas de conversão de cromo
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
AES	Espectroscopia de Elétrons Auger
UV	Radiação Ultravioleta
PCA	Potencial de Circuito Aberto
BTSE	Bis-1,2-(trietoxisilil) etano)
γ -APS γ -	Aminopropil-trietóxi-silano
BTSPA	Bis-(trimetoxisililpropil)amina
BTESPT	Bis-(trietoxisilil)tetrasulfano
IRSE	Elipsometria no Infravermelho
IR	Espectroscopia no Infravermelho
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
EPMA	Microanálise Eletrônica
AFM	Microscopia de Força Atômica
TOF-SIMS	Espectrometria de massa de tempo-de-voo/íons secundários
QCM	Microbalança a Quartzo
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
SVET	Eletrodo Vibratório de Varredura

1 INTRODUÇÃO

O preço de um avião varia muito, indo desde cem mil dólares, para aeronaves de pequeno porte, até 292 milhões de dólares, para um Airbus A380, o maior avião comercial do mundo, com capacidade para 800 passageiros.

O avião é uma máquina, e, como tal, é susceptível a problemas ou falhas, embora, com o avanço da tecnologia, isto tenha se tornado cada vez menos comum. No início dos anos 80 as falhas mecânicas eram as maiores responsáveis por problemas com as aeronaves, mas hoje 70% dos acidentes aéreos são provocados por fatores operacionais e humanos. Conforme um levantamento do site especializado Plane CrashInfo (PlaneCrashInfo.com, acesso março 2007), 56% dos acidentes aéreos dos anos 90 ocorreram em função de erro humano - porcentual parecido com o registrado nas décadas de 50 e 60, quando a aviação comercial começou a se popularizar. Em 30% dos casos, o erro seria do piloto; em 20%, falha humana motivada por condições adversas; e em 6%, erro motivado por dificuldades com o equipamento. No levantamento realizado no referido site, atualmente, apenas cerca de 20% dos desastres são causados por falhas mecânicas.

O número e a frequência de acidentes estão em trajetória descendente. A frota mais nova e a evolução dos sistemas de segurança do setor tornaram estes eventos mais raros - mesmo levando-se em conta o aumento na quantidade de vôos por todo o planeta. O número anual de acidentes aéreos, que estava na casa de 61 por ano no final da década de 80, jamais voltou a esse patamar. Entre 1991 e 1996, por exemplo, ficou na casa dos 50 entre 1997 e 1999 na casa dos 40 entre 2000 e 2002 na casa dos 30. Em 2003 foram apenas 19 acidentes, e 20 em 2004. Nesse mesmo período, após os anos 80, cresceu sem parar o número de vôos em todo o mundo. Se em 1989 eram 12,3 milhões, em 1996 foram 16 milhões, e em 2005 cerca de 22,2 milhões de decolagens.

Problemas ocorridos em qualquer etapa da fabricação ou uso de um avião podem resultar em acidentes: no projeto, no processo de fabricação dos componentes, na operação, no manejo e na manutenção. Porém, antes de tudo, é importante saber que, no projeto de um avião, todos os possíveis problemas devem estar previstos. Por isso, por medidas de precaução, todos os sistemas vitais para a segurança de uma aeronave são projetados em dobro ou até em triplo. Isso quer dizer que havendo falha em determinado sistema, haverá um segundo ou até mesmo um terceiro sistema para substituir o que apresentou problemas. Como

medida adicional de segurança, todos os componentes de um avião passam por manutenções preventivas regulares determinadas pelos fabricantes, as quais são fiscalizadas por órgãos que regulamentam a aviação civil.

A avaliação do desempenho dos materiais usados na fabricação de aviões em condições reais de uso é o método mais adequado para a previsão da durabilidade de um aparelho, embora isto não seja uma garantia completa contra falhas. No entanto, quando isto não é possível, como, por exemplo, quando se quer introduzir inovações tecnológicas em um determinado processo, as falhas dos componentes podem acarretar em grandes prejuízos.

A vida útil prevista para um avião é de 30 anos, porém, isto depende muito da qualidade, eficiência e confiabilidade operacional, e, na maioria das vezes, é pouco provável que eles durem tanto tempo. Porém, durante sua vida útil, as falhas devem ser minimizadas devido ao pouco tempo disponível para manutenção entre vôos cada vez mais freqüentes.

Na atualidade cerca de 60% de um avião é feito em alumínio, o qual é usado basicamente na fuselagem e nas asas. As ligas mais empregadas são a 2024 e a 7050, embora alguns aviões mais modernos já estejam sendo estruturados com ligas a base de Al – Li ou com uma liga especial de alumínio (AU₂GN) que é mais leve e suporta o calor melhor do que o titânio, minimizando problemas de tensão na aeronave.

Para garantir as boas propriedades mecânicas, as ligas de Al empregadas na indústria aeroespacial possuem microestrutura complexa (AEROBUSINESS, 2006). Visando aumentar a resistência mecânica são adicionados diversos elementos de liga, porém alguns destes elementos precipitam sob a forma de intermetálicos maiores que possuem atividade eletroquímica diferente da matriz, causando sérios problemas de corrosão localizada (BUCHHEIT et al., 1990; 1997; 1999). Sendo assim, um dos fatores-chave para a segurança estrutural de uma aeronave consiste em um bom sistema de revestimento para evitar ou minimizar a ocorrência da corrosão localizada.

Um sistema de revestimento típico para um avião é compreendido de três camadas individuais como esquematizado na Figura 1.1. A primeira camada é a camada de pré-tratamento da superfície, que é geralmente uma camada de conversão, cuja função primordial é promover a adesão entre o substrato metálico e as duas outras camadas a serem aplicadas posteriormente. Porém é desejável que a mesma também confira ao substrato proteção adicional contra a corrosão. A espessura destas camadas de conversão varia de 60 nm até 2 µm (PALANIVEL, 2003a). O primer, que é a segunda camada do sistema de revestimento, é

compreendido geralmente de uma matriz de resina orgânica pigmentada, cuja formulação pode conter ou não cromatos. A espessura desta camada pode variar do 5-200 μm , e suas finalidades são fornecer a adesão dos revestimentos com a camada pré-tratada e proteger contra a corrosão. A camada final é um topcoat que deve ser quimicamente resistente com máxima durabilidade exterior. O topcoat fornece também a “decoreção” e camuflagem do avião. Um topcoat típico é feito de resina de poliuretano e a espessura varia entre 50 e 200 μm .

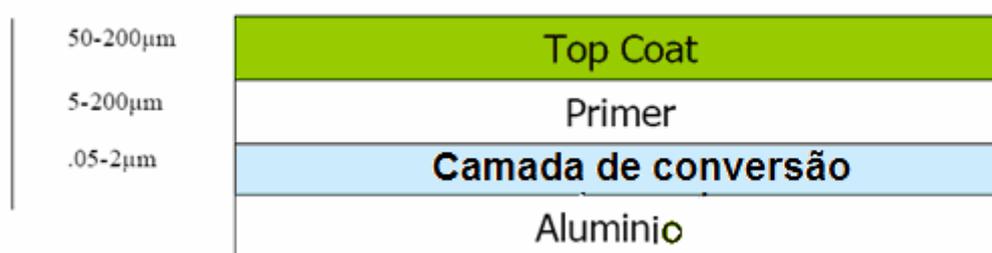


Figura 1.1 - Sistema de revestimento típico para um avião

O pré-tratamento superficial utilizado na indústria aeronáutica tanto civil como militar utiliza banhos a base de cromato. Apesar do excelente desempenho oferecido por estas camadas, tanto sob o ponto de vista de adesão como de proteção contra a corrosão, devido a restrições de ordem ambiental e de saúde, existe a necessidade de substituir este pré-tratamento por outro que seja mais correto sob o ponto de vista ambiental. Inclusive normas da comunidade européia já prevêem sua eliminação de uso industrial no futuro próximo (Normas: 76/769/EEC; 86/278/EEC; 67/548/EEC; EEC, 2/2000/99, EEC 793/93) (EPA, 2007). Devido a isto, o estudo sobre o desempenho de pré-tratamentos “ambientalmente amigáveis” (*environmentally friendly*) que possam substituir os eficientes cromatos é um tema que tem sido bastante explorado na literatura técnico-científica.

Qualquer pesquisa bibliográfica realizada sobre o tema de pré-tratamentos sobre ligas de Al mostrará que um grande número de trabalhos científicos tem sido desenvolvido nas últimas décadas visando a substituição das camadas de conversão de cromo. Inclusive com a força aérea americana sendo uma das grandes fontes de financiamento de tais pesquisas. Porém até o presente momento nenhuma alternativa a altura foi encontrada.

O presente trabalho dedica-se a investigar o comportamento eletroquímico e caracterizar química e microestruturalmente pré-tratamentos alternativos que possam ser utilizados para a substituição dos revestimentos de conversão à base de cromatos atualmente usados para proteger as ligas de Al de alta resistência. Como candidatas para esta investigação foram escolhidas as camadas de silano associadas ou não a camadas de conversão de Ce, dois dos pré-tratamentos mais amplamente investigados na literatura. Como aspectos inovadores destacam-se a associação destes dois métodos de tratamento, visando identificar possíveis efeitos sinérgicos que venham a potencializar a proteção fornecida pelos dois sistemas individualmente, e a introdução de modificantes na camada de silano, visando tanto melhorar suas características de reticulação e de proteção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Corrosão da liga de alumínio (Al 2024-T3) usada na indústria aeronáutica

Um amplo estudo da liga Al 2024-T3, assim como dos principais tipos de corrosão aos quais às mesmas são suscetíveis, foi realizado no trabalho do mestrado (PALOMINO, 2004). A seguir é apresentada apenas uma pequena revisão sobre o tema.

Ligas de Al são usadas como materiais aeroespaciais, especialmente em aviões comerciais, devido à sua elevada força/rigidez, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A resistência à corrosão se deve à película passiva de óxido que se forma naturalmente e que impede o contato direto do substrato com o meio. Porém, quando exposta a ambientes agressivos, esta película não é suficiente para a proteção completa do metal, e o Al e suas ligas reagem com espécies do meio, principalmente o cloreto, para formar interfaces complexas. Na presença desta espécie a película passiva é suscetível ao ataque localizado podendo levar ao desenvolvimento da corrosão por pites. Esta forma de corrosão pode conduzir a um ataque estrutural agindo como local para iniciação de rachaduras estruturais devidas a um mecanismo de corrosão sob tensão.

A corrosão por pites do Al e de suas ligas já foi amplamente estudada por diversos autores (SMIALOWSKA, 1999; BUCHHEIT et al., 2000; FRANKEL; ZHANG, 2000; CAMPESTRINI, 2002), tendo sido sugeridos vários estágios de pites para explicar a iniciação e o crescimento da corrosão localizada. De uma maneira geral descreve-se que três estágios são importantes para o desenvolvimento deste tipo de corrosão: quebra do filme passivo, crescimento de pites metaestáveis e crescimento de pites estáveis maiores. Tem sido sugerido que a corrosão localizada é mais controlada pelos fatores que se relacionam à estabilização e ao crescimento dos pites que pelas propriedades da película passiva, que teria importância secundária para este tipo de corrosão (FRANKEL; ZHANG, 2000).

A liga de Al mais extensamente usada na indústria aeronáutica é a 2024-T3. Em função disto muitos pesquisadores (BUCHHEIT et al., 2000; 2000a; 2000b; FRANKEL; ZHANG, 2000; CAMPESTRINI, 2002; ZHU, 2005) têm desenvolvido trabalhos a fim compreender o mecanismo de corrosão desta liga, cuja composição média é: 3,8-4,9 % Cu, 1,2-1,5 % Mg, 0,3-0,9 % Mn, 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,1 % Cr, Zn e Ti, e o restante de Al (ALCOA, 2006). A distribuição heterogênea de fases ricas em cobre na microestrutura da liga

é a causa principal para a sua baixa resistência à corrosão localizada. O cobre é adicionado à liga para aumentar sua resistência mecânica através da precipitação de partículas dispersóides coerentes com a matriz, porém o mesmo também precipita sob a forma de intermetálicos maiores que apresentam atividade eletroquímica diferente da matriz, formando micropilhas galvânicas, e aumentando de maneira acentuada a susceptibilidade do material à incidência da corrosão localizada.

De acordo com o descrito na literatura, os principais intermetálicos presentes na microestrutura da liga Al 2024-T3 são: Al-Cu (fase θ), Al-Cu-Mg (fase S), e Al-Cu-Fe-Mn-(Si) (BUCHHEIT et al., 1990; CAMPESTRINI, 2002), sendo que os dois últimos são os mais abundantes e têm sua influência sobre a resistência à corrosão da matriz mais amplamente investigada. Estas partículas possuem tamanhos médios de aproximadamente 5 μ m (BUCHHEIT et al., 1997; LIAO et al., 1998), porém podem atingir até 20 μ m (SCHMUTZ; FRANKEL, 1998) ou 30 μ m (GUILLAUMIN et al., 1998). Segundo nossa experiência com esta liga (e em concordância com a literatura) enquanto as partículas com dimensões menores podem ser tanto da fase S (Al-Cu-Mg) como Al-Cu-Fe-Mn-(Si), as de dimensões maiores pertencem invariavelmente a este último tipo. Entretanto mesmo quando apresentam dimensões semelhantes, os dois tipos de intermetálico são facilmente diferenciáveis entre si, já que as partículas S apresentam-se arredondadas, enquanto as Al-Cu-Fe-Mn-(Si) são de forma irregular.

A quantidade de intermetálicos nas diferentes amostras da liga investigadas na literatura é variável, de acordo com CHEN et al. (1996) os intermetálicos podem atingir uma densidade média superior a 323.000 partículas por cm^2 . A composição heterogênea da liga, e também as diferentes origens das amostras, fazem com que em alguns artigos seja reportado que as partículas da fase S predominam na microestrutura da liga (BUCHHEIT et al., 1997; SHAO et al., 2003), enquanto outros verificaram a predominância de intermetálicos Al-Cu-Fe-Mn-(Si) (BLANC et al., 1997; 2003; OBISPO et al., 2000). No que diz respeito à atividade eletroquímica dos intermetálicos, embora ainda haja algumas controvérsias (SCHMUTZ; FRANKEL, 1998), é geralmente aceito que a fase S é anódica em relação à matriz da liga (BUCHHEIT et al., 1997; BLANC et al., 2003), já com relação aos intermetálicos Al-Cu-Fe-Mn-(Si) é atribuído um comportamento catódico em relação à matriz (SCHMUTZ; FRANKEL, 1998; CAMPESTRINI et al., 2004, BLANC et al., 2003). Em função da atividade eletroquímica entre os intermetálicos e a matriz da liga e da composição heterogênea dos mesmos, freqüentemente é relatado o enriquecimento dos primeiros em seus

constituintes mais nobres tornando todas as partículas mais nobres que a matriz (BUCHHEIT et al., 1997; BLANC et al., 2003; OBISPO et al., 2000).

Como pode ser verificada pelo breve relato nos parágrafos anteriores, a presença das partículas intermetálicas afeta fortemente a resistência à corrosão da liga de Al 2024, dando origem a fenômenos complexos de corrosão localizada. Desta maneira, existe a necessidade de proteger as estruturas construídas com esta liga de maneira a minimizar a incidência destes fenômenos.

2.2 Controle da corrosão e sua significância – o papel dos cromatos

Anualmente, o custo do controle da corrosão dos metais excede diversos bilhões de dólares somente nos Estados Unidos. Os parâmetros mais importantes a serem considerados são o material que necessita ser protegido e o ambiente em que este está exposto. Portanto, a corrosão pode ser controlada protegendo o material ou modificando o meio. A interferência no meio muitas vezes é impossível, principalmente quando o metal é exposto à atmosfera. Nestes casos os custos e riscos da corrosão podem ser consideravelmente reduzidos protegendo a superfície do metal. Como a reação de corrosão envolve reações anódicas (oxidação do material metálico) e catódicas, envolvendo espécies provenientes do meio, a proteção do metal impõe uma barreira ao acesso de espécies agressivas que seriam responsáveis pela alimentação da reação catódica, minimizando, assim, o processo corrosivo.

Os revestimentos orgânicos têm sido usados extensivamente como barreira contra a corrosão impedindo a entrada da água e de espécies agressivas e inibindo as reações catódicas (PALANIVEL, 2003a). Porém, para que este papel possa ser eficientemente desempenhado, a boa adesão ao substrato é de importância fundamental. A maioria dos revestimentos orgânicos falha devido à delaminação. Dickie e Floyd (apud Ooij et al. (2005)) demonstraram que os revestimentos orgânicos falharam pela delaminação devido à formação de grupos catódicos de hidroxila na interface.

Muitos autores têm demonstrado que o pré-tratamento da superfície é a etapa mais importante para o bom desempenho de um sistema de revestimento (MANSFELD et al., 1995; PETRUNIN, et al., 1999). Estes autores mostraram que, sem a etapa de pré-tratamento da superfície, o primer e o topcoat delaminam da superfície de maneira muito mais rápida quando expostos a ambientes aquosos agressivos quando comparados com um revestimento

que tenha sido aplicado sobre a camada de pré-tratamento. Isto prova que a boa adesão da primeira camada ao substrato do metal é fundamental para dar uma boa resistência contra a corrosão do revestimento.

Bonnell et al. (1999) estudaram as propriedades anticorrosivas de uma camada de solvente orgânico tradicional e uma outra camada com solvente a base de água (water-borne) associados ou não com tratamentos com camada de conversão a base de cromo sobre a liga Al 2024-T3. Os resultados foram obtidos a partir de ensaios de EIS em meio de NaCl 0,5M, e a comparação mostrou que o sistema a base de água confere melhores propriedades de barreira que o sistema tradicional. Os resultados mostram também que existe uma diferença entre os revestimentos devido ao pré-tratamento usado, verificando uma maior proteção quando o revestimento foi depositado na superfície do Al anodizado.

Fedrizzi et al. (2001) usaram uma alternativa interessante que consistiu da deposição na superfície do aço carbono de finas camadas de zircônio pelo processo de sol-gel, usando a técnica de dip-coating. A adesão de um revestimento orgânico de poliéster foi avaliada pela técnica de pull-off após ensaios na câmara da névoa salina. De acordo com os resultados, as amostras pré-tratadas com camadas de zircônio mostraram um desempenho promissor, em comparação com tratamentos químicos comerciais (fosfatos). Foi verificado que a adesão do revestimento orgânico sobre camadas de zircônio depende fortemente dos parâmetros do processo, como, por exemplo, concentração das soluções dos precursores. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi usada em soluções do sulfato de sódio para avaliar a adesão e o comportamento anticorrosivo destas camadas orgânicas. As informações obtidas por EIS estavam de acordo com os resultados dos ensaios na câmara da névoa salina.

Os exemplos citados demonstram que a efetividade da proteção contra a corrosão de revestimentos orgânicos é dependente das interações físicas ou químicas na interface metal/revestimento. E, como verificado, a etapa de pré-tratamento tem papel primordial. Por isto, o pré-tratamento da superfície é a primeira etapa no processo de revestimento de uma estrutura de avião sendo indispensável para um bom desempenho dos revestimentos orgânicos. O pré-tratamento da superfície em uma liga Al 2024-T3 atende a duas finalidades principais:

- 1) Fornecer a proteção contra a corrosão do metal desencapado;

- 2) Formar ligações fortes de natureza física e/ou química entre o substrato metálico e o revestimento que impeçam ou retardem a delaminação posterior deste último, proporcionando a adesão do primer epóxi ou do topcoat que será aplicado.

Existem diversos métodos de pré-tratamento desenvolvidos para melhorar a adesão das pinturas ao substrato metálico. Primordialmente a adesão à camada pré-tratada depende das características da superfície do metal que incluem: aspereza, presença de contaminantes, e da natureza das interações (ligações químicas) entre o revestimento e o substrato. Portanto, o processo de pré-tratamento compreende desde a limpeza da superfície à sua conversão em diferentes óxidos para melhorar as características de adesão do metal e, subseqüentemente, a adesão das pinturas. Os pré-tratamentos devem também assegurar funções apropriadas de proteção contra a corrosão, um exemplo disto é a passivação do alumínio que atua como uma barreira contra a umidade e o oxigênio, e, ao mesmo tempo, isola eletroquimicamente o metal do meio protegendo-o contra a corrosão, o mesmo ocorre nos processos de galvanização dos aços carbono. De acordo com Palanivel et al. (2003), os pré-tratamentos são responsáveis por propriedades interfaciais essenciais, incluindo um local eficaz e de ligação contínua com boa estabilidade química durante a vida útil. Além do mais devem permanecer insolúveis, serem impermeáveis e flexíveis, e fornecerem uma sub-superfície molhada para a aplicação da pintura.

Na indústria aeroespacial o pré-tratamento mais efetivo aplicado sobre as ligas de Al para conferir adesão aos revestimentos orgânicos é a cromatização, sendo este um pré-tratamento muito eficiente para proteger superfícies metálicas em geral. As camadas são formadas pela reação química/eletroquímica entre o metal e uma solução com composição específica, contendo uma mistura de cromo hexavalente com outros compostos (EPPENSTEINER 1999). Durante a formação da camada, o Cr^{6+} é parcialmente reduzido a Cr^{3+} , ficando também retido sob a forma de cromo hexavalente no interior da camada. No processo forma-se uma camada contínua e insólvel de óxidos de cromo trivalentes, na qual se encontram incorporados os mencionados compostos solúveis de cromo hexavalente. O filme resultante adere ao substrato metálico formando uma barreira de proteção contra a corrosão. Além do mais este revestimento possui a desejável propriedade de auto-regeneração (*self-healing*), conferida pelos cromatos aprisionados, melhorando ainda mais o seu desempenho. Porém restrições ambientais têm sido impostas que tornam necessária a substituição destas camadas por outras que sejam menos agressivas ao meio-ambiente em um curto espaço de tempo (SCHNEIDER et al., 2003; ZANDI-ZAND et al., 2005a).

Geralmente os filmes a base de cromato são aplicados por imersão e sua aparência depende da formulação do banho, do metal usado e dos parâmetros do processo. O grau de proteção pode ser melhorado através do aumento do teor de cromo na película e normalmente também é proporcional à espessura do filme (EPPENSTEINER 1999). Os pré-tratamentos à base de cromato são chamados camadas de conversão de cromo (CCC) porque são produzidos a partir de um processo químico. As camadas de conversão de cromato fornecem boa adesão para os revestimentos orgânicos e oferecem excelente proteção contra a corrosão.

De acordo com Palanivel (2003a) as principais vantagens das camadas de conversão de cromo são:

1. Confere uma excelente proteção contra a corrosão ao substrato (336 horas em teste padrão na câmara de nevoa salina);
2. Melhoram a adesão entre a pintura e o metal;
3. Exibem proteção ativa contra a corrosão, isto é, o efeito de auto-regeneração;
4. São visíveis a olho nu e são usadas em indústrias de revestimento decorativo;
5. São fáceis de aplicar e economicamente viáveis;
6. São tratamentos de superfície completamente a base de água, *i.e.*, sem nenhum solvente orgânico.

A principal desvantagem associada ao uso dos cromatos não é seu desempenho ou propriedades, mas sim seus efeitos carcinogênicos e tóxicos. O uso de cromatos e de compostos contendo este íon foi limitado desde 1982 pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) com diversas normas como as: 76/769/EEC; 86/278/EEC; 67/548/EEC; EEC, 2/2000/99, EEC 793/93 (EPA, 2007). Segundo essas diretrizes europeias o uso do cromato deveria ser erradicado já a partir de 2003, porém tais regulamentações foram adiadas para 2007 (EPA, 2007). Por estes motivos, nas últimas décadas, têm sido realizadas pesquisas com a finalidade de investigar o comportamento eletroquímico de tratamentos alternativos ambientalmente amigáveis para substituir os cromatos (ZHU e OOIJ, 2002).

De acordo com a EPA (2007) o cromo hexavalente, Cr^{6+} , cujas propriedades lhe fazem um inibidor de corrosão excelente é ambientalmente inseguro. Acredita-se que o forte poder oxidante dos cromatos impõe muito cuidado com seu uso. Entre suas características indesejáveis podemos listar:

1. O Cr^{6+} ao se reduzir pode danificar as células de DNA;
2. A exposição ao cromato através da inalação, ingestão e contato com a pele pode resultar em câncer de pulmão;
3. A produção, o transporte, o armazenamento e a aplicação de banhos de cromo hexavalente apresentam riscos para o meio ambiente, implicando em problemas de poluição (HANDBOOK, 1986).

Junte-se a estes fatores o descarte de Cr^{6+} junto com os banhos não mais utilizáveis e com a água de lavagem, o que tem tornado o tratamento de efluentes um processo bastante dispendioso.

Atualmente, os tratamentos de superfície baseados no uso de cromatos ainda são padrão para a proteção de metais contra a corrosão, principalmente como etapa anterior à aplicação de revestimento orgânico. A responsabilidade ambiental de usar o cromato tem afetado extremamente a indústria aeroespacial devido a sua dependência em usar ligas de Al. Atualmente, o desempenho, principalmente sob o ponto de vista de resistência à corrosão, de diversos tipos de pré-tratamentos alternativos livres de íons Cr^{6+} tem sido testado, havendo uma grande quantidade de trabalhos publicados na literatura (DABALÀ et al., 2001; OOIJ, 2001; FRANQUET et al., 2001; 2003a; CAMPESTRINI et al., 2004; PALOMINO, 2004; ZHU 2003a; 2005; CABRAL et al., 2005a; 2006b). Como resultado, um número crescente de candidatos (chamados de “green inhibitors” ou inibidores ambientalmente amigáveis) tem sido explorado, com a esperança de fornecer uma alternativa aos cromatos (ZHU, 2005). Porém, em resumo, os principais resultados dos estudos desenvolvidos até o momento têm mostrado que:

1. Alternativas individuais não fornecem proteção contra a corrosão equivalente à dos cromatos;
2. A maioria das alternativas não apresenta propriedades de adesão para pintura comparáveis às dos cromatos;
3. A mistura de diversos tipos de procedimentos ambientalmente amigáveis tem demonstrado ser a alternativa mais viável para conseguir um desempenho de proteção contra a corrosão semelhante ao dos cromatos.

2.2.1 Auto-regeneração (*self-healing*) dos cromatos

Além das boas propriedades barreira exercida pelas camadas de conversão de cromo, que formam camadas hidratadas de óxido de cromo (III) particularmente inertes, hidrofóbicas e estáveis sobre uma escala ampla de pH, uma outra propriedade muito importante associada às mesmas é a auto-regeneração (*self-healing*). Este mecanismo de proteção ativa contra a corrosão agrega um componente a mais à proteção por barreira que oferece normalmente um filme de óxido/hidróxido, e permite que a estrutura ou o componente suporte os danos mecânicos ou químicos menores no revestimento, propiciando uma maior vida útil de serviço sem a necessidade de manutenção.

A atuação dos íons cromato no mecanismo de auto-regeneração baseia-se nos seguintes pontos:

- As camadas de conversão de cromo (ou camadas químicas) que inibem a corrosão contêm resíduos de cromo hexavalente (KENDIG et al., 2001). Estes íons são provenientes dos banhos de cromatização (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e se adsorvem sobre os íons hidroxila presentes sobre a superfície da camada (CAMPESTRINI et al., 2001).
- Os íons cromato são solúveis em solução aquosa, e têm capacidade de se difundir para fora da camada, sendo transportados através da solução para as áreas danificadas. (Buchheit et al. apud Palanivel 2003a).
- Os oxiânions de cromo hexavalente passivam rápida e eficientemente as fases secundárias ativas em ligas de Al, sendo particularmente eficientes para aquelas de difícil proteção como as ligas de Al de alta resistência (KENDIG et al., 2001). Estes íons reagem sobre os sítios catódicos ou sobre os pites, aumentando o pH e provocando a precipitação de óxidos de Cr(III) e de Al, inibindo as reações catódicas e repassivando a superfície (CAMPESTRINI et al., 2001; CAMPESTRINI, 2002; AKIYAMA et al., 2003). Esta reação é assistida pelo aumento do pH nas regiões defeituosas, como resultado das duas principais reações catódicas: redução do íon H^+ e/ou redução do oxigênio.
- Os oxiânions de cromo hexavalente abaixam o potencial zeta da camada anódica de óxido de Al diminuindo a adsorção do cloreto (KENDIG et al., 2001).

Dadas estas distintas características da camada de conversão de cromo, este processo tem sido extensamente usado como pré-tratamento superficial na indústria de tratamento de superfície em geral.

2.3 Tratamentos de superfície alternativos ao cromato

Nos próximos itens será apresentada uma breve revisão de literatura sobre o que se tem realizado em termos de estudos das propriedades e características dos tratamentos alternativos ao Cr^{6+} com ênfase para os pré-tratamentos de interesse no presente trabalho.

2.3.1 Fosfatização

Os revestimentos de conversão à base de fosfatos têm sido usados como uma alternativa aos cromatos tóxicos (PALANIVEL 2003). O desempenho contra a corrosão e a adesão com a pintura destes revestimentos são comparáveis aos cromatos (PALANIVEL 2003), e eles podem ser aplicados por imersão ou pulverização.

O processo envolve limpeza, ativação, fosfatização e por último enxágüe. Os fosfatos que são usados na indústria incluem o fosfato de zinco, de manganês, hidrofosfato de zinco, etc. Estes fosfatos de zinco não apresentam nenhum efeito tóxico e fornecem a proteção contra a corrosão das ligas de Al pela formação de um filme de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A composição do banho, que deve ter pH entre 2-4, consiste de ácido fosfórico, di-hidrogênio fosfato de zinco, fluoreto e um acelerador da oxidação tal como nitritos. Os estudos recentes em tratamentos de superfície com fosfatização mostraram a capacidade de proteção contra a corrosão sob circunstâncias danificadas.

As principais propriedades da camada de fosfato são: baixa porosidade; alto poder isolante, que impede a condução de correntes galvânicas; grande aderência à superfície metálica; boa afinidade pelos óleos e vernizes; baixo custo de aplicação e outros. O processo exige que as peças estejam perfeitamente limpas, isentas de óleos ou de óxidos o que torna uma desvantagem.

Uma outra particularidade das camadas de fosfato é o emprego de aditivos a base de níquel (AKHTAR et al., 2006) que são usados para aumentar a resistência contra a corrosão.

O emprego destes aditivos ocasiona a formação de Ni^{2+} na solução da camada o que ajuda na formação de um fosfato de níquel ou um óxido de níquel na superfície do metal. Porém a geração deste metal nos efluentes líquidos pode ocasionar um alto custo para o tratamento de efluentes, visto que este elemento é agressivo ao meio ambiente. (BANCZEK, 2007).

2.3.2 Camadas de sol-gel

Camadas orgânicas que possam servir de ligantes entre superfícies metálicas e camadas de pintura têm despertado o interesse dos investigadores como potenciais substitutas das camadas de cromato, dentre elas os revestimentos híbridos obtidos por processo sol-gel são das mais promissoras (VOEVODIN et al., 2001; PARKHILL et al., 2001; HOFACKER et al., 2001; METROKE et al., 2001, 2002). Estas camadas combinam propriedades de materiais orgânicos poliméricos com propriedades de materiais cerâmicos, podendo ter suas propriedades modificadas para formar um revestimento com características otimizadas (MACKENZIE et al., 2003). De acordo com a literatura, uma variedade de metais, alcóxidos, de sais ou de nitratos pode ser usada como precursor para a síntese (PARKHILL et al., 2001). A camada é submetida à hidrólise e condensação formando uma matriz tridimensional e contínua com características orgânicas e inorgânicas.

O processo sol-gel foi inicialmente desenvolvido para a obtenção de revestimentos de óxidos inorgânicos a partir de precursores de alcóxidos de silício, como por exemplo, o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMSO), cujo processo de cura se dá a temperaturas elevadas. Este tipo de tratamento leva à formação de fissuras no revestimento que podem ser prejudiciais segundo a utilização do material. Desta maneira um compromisso teve de ser encontrado entre a densificação da cerâmica e o emprego de altas temperaturas para evitar a aparição destes defeitos. A introdução de grupos orgânicos, funcionais ou não, permitiu obter materiais densos e sem fissuras sem a necessidade de empregar temperaturas elevadas. Utilizando como alcóxidos precursores $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Schmidt (1990) demonstrou que fazendo variar o teor do alcóxido modificado as propriedades dos materiais podiam ser bastante alteradas.

Os revestimentos híbridos obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas mais baixas, condição esta que é fundamental, visto que seu componente orgânico não suporta temperaturas elevadas (METROKE et al., 2002). Estes

revestimentos têm-se mostrado potenciais substitutos dos tratamentos à base de Cr^{6+} porque combinam as características mecânicas e químicas de seus componentes orgânicos e inorgânicos, produzindo filmes duros, resistentes à abrasão e aderentes ao substrato metálico, sendo também flexíveis, espessos e, principalmente, funcionalmente compatíveis com revestimentos orgânicos poliméricos, como as tintas (ZANDI-ZAND et al., 2005). Recentemente, a síntese de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos tem adquirido grande importância (ZHELUDKEVICH et al., 2006), principalmente por via alcóxido. Neste processo utiliza-se um alcóxido modificado de forma isolada ou combinado com um alcóxido dito clássico. O alcóxido modificado possui uma cadeia orgânica diretamente ligada a um átomo metálico. A ligação M-C é bem mais estável que a ligação M-O, assim, quando da reação de hidrólise, a ligação M-C não será quebrada, o que permite a introdução de agrupamentos orgânicos ligados quimicamente em uma rede inorgânica (SCHMIDT, 1990).

A espessura típica de uma camada de sol-gel é de cerca de um micron, já levando em conta a camada de óxido que age como uma barreira hidrofóbica inerte. Alguns exemplos de filmes sol-gel são $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estes filmes foram testados contra a corrosão na presença de NaCl 3,5% e mostraram-se promissores (PARKHILL et al., 2001). Seu uso até o presente tem sido limitado devido a uma pobre adesão interfacial, ao encolhimento e oxidação do substrato.

2.3.3 Camadas de conversão de cério

As primeiras investigações realizadas com camadas de conversão de Ce, como método para proteção contra a corrosão de ligas de Al, foram realizadas por Hinton et al. (1984); (1986) em trabalhos desenvolvidos, em meados dos anos oitenta, na Divisão de Materiais dos Laboratórios de Pesquisas Aeronáuticas da Austrália. Nestes trabalhos iniciais foi verificado que a imersão de ligas de Al da série 7000 em soluções contendo pequenas quantidades de CeCl_3 provocava a formação de uma camada protetora sobre a superfície, que conseguia diminuir a velocidade de corrosão da liga de um fator de aproximadamente 10 quando da imersão em solução de NaCl 0,1M (HINTON et al., 1984). Alguns anos depois, os mesmos autores verificaram que um aumento na eficiência da formação da camada podia ser obtido pela adição de pequenas quantidades de H_2O_2 ao banho de conversão (HINTON et al., 1988). A adição deste agente oxidante tornou o processo mais viável, uma vez que reduziu o tempo

de formação da camada para alguns minutos. Em trabalho recente, Scholes et al. (2006) propuseram que o H_2O_2 provoca a formação de complexos de peróxido de Ce (III), tais como o $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O}_2)^{3+}$, como etapa inicial do processo de formação da camada, este processo é seguido pela desprotonação, oxidação e precipitação para formar um peróxido contendo espécies de Ce (IV) tal como o $\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{O}_2)(\text{OH})_2$.

A partir desses trabalhos iniciais (HINTON et al., 1984; 1986; ARNOT et al., 1987) desenvolveu-se um crescente interesse no mundo científico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de Ce, uma vez que as mesmas passaram a ser encaradas como substitutas em potencial para as camadas de conversão de cromo. Assim, nos anos que se seguiram, resultados de diversas outras pesquisas foram publicados investigando a microestrutura, composição e o comportamento eletroquímico de ligas de Al com elevados teores de Cu, pertencentes às séries 2000 e 7000, esta última em menor intensidade, revestidas com camadas de conversão de Ce. As investigações envolveram o emprego de procedimentos com pré-tratamentos cada vez mais complexos, com a utilização de desengraxantes, desoxidantes e selantes comerciais, bem como de soluções de conversão com diferentes composições e também sob diferentes condições de aplicação. (HUGHES et al., 1995a; HUGHES et al., 1995b; HINTON et al., 1996; XINGWEN et al., 2000, 2001; DABALÀ et al., 2001; FAHRENHOLTZ et al., 2002; CAMPESTRINI et al., 2004; DECROLY et al., 2005; JOHNSON et al., 2005).

De uma maneira simplificada, a camada de conversão de Ce é formada devido à atividade galvânica entre a matriz da liga de Al e os intermetálicos presentes na microestrutura da mesma. O aumento do pH na solução, sobre e nas vizinhanças dos sítios catódicos, provoca a precipitação de uma camada insolúvel e protetora formada por uma mistura de óxidos e hidróxidos de Ce. Entretanto, segundo o publicado na literatura (XINGWEN et al., 2001; DABALÀ et al., 2001) a distribuição irregular das partículas na superfície da liga produz revestimentos com características variáveis. De toda maneira pode-se afirmar que a microestrutura complexa da liga 2024-T3 torna-a uma superfície ideal para a formação deste tipo de revestimento.

No trabalho de mestrado, Palomino (2004) verificou que a realização de uma etapa de pré-tratamento que provocava uma distribuição uniforme de partículas catódicas na superfície da liga de Al 2024-T3, antes da imersão no banho de conversão de Ce, propiciava a formação de uma camada de conversão com estrutura uniforme podendo atingir espessuras da ordem de algumas centenas de nanômetros. Palomino et al. (2003) acompanharam a evolução da

resposta de impedância com o tempo de contato com uma solução 0,5 M de NaCl de amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camadas de conversão de Ce assim produzidas. O período de imersão máximo adotado foi de 72 horas. Durante todo o período que durou o ensaio, foi verificado um aumento da impedância com o tempo, o que foi explicado pela progressiva diminuição da atividade catódica residual, e pelo bloqueio dos poros da camada de conversão por produtos de corrosão. Deve-se destacar que os valores de impedância obtidos nestes trabalhos (PALOMINO et al., 2003, 2004), foram comparáveis àqueles obtidos pelos demais autores que trabalharam com camadas de conversão de Ce com estrutura semelhante (XINGWEN et al., 2000; DABALÀ et al., 2001), apesar do fato de Palomino et al. (2003); (PALOMINO, 2004) terem utilizado um tratamento superficial bastante simples antes da imersão das amostras na solução de conversão, o que é uma vantagem para o uso industrial do tratamento. Entretanto as camadas obtidas ainda apresentaram resistência à corrosão, avaliada por ensaios de impedância e curvas de polarização, inferior à exibida por amostras cromatadas. No presente trabalho, camadas de conversão de Ce produzidas de maneira semelhante àquela usada por Palomino (2004) serão empregadas como pré-tratamento para a obtenção de sistemas de proteção em bi-camada.

2.3.3.1 Auto-regeneração (*self-healing*) das camadas de conversão de Ce

A capacidade de auto-regeneração das camadas de conversão de cromo é um dos principais motivos pelo qual as mesmas são o pré-tratamento padrão utilizado antes da aplicação de revestimentos em metais (ARAMAKI, 2002b). Embora ainda não tão aceito como para as camadas de conversão de cromo, algumas investigações têm mostrado que as camadas de conversão de Ce também possuem propriedades de auto-regeneração de regiões defeituosas (BUCHHEIT et al., 2002, DECROLY; PETITJEAN, 2005). Esta capacidade estaria fundamentada na possibilidade de liberação gradativa de íons Ce^{3+}/Ce^{4+} da camada, os quais, como os cromatos, migrariam para os pontos defeituosos. A precipitação ocorreria devido ao aumento do pH nas regiões catódicas, que seriam bloqueadas diminuindo a atividade eletroquímica.

De acordo com Decroly; Petitjean (2005) a ligeira solubilidade $CeO_2 \cdot 2H_2O$ permite a formação de íons $Ce(OH)_2^{2+}$, que migrariam para os defeitos, e já em contato com o substrato se reduziriam a Ce^{3+} , precipitando como $Ce(OH)_3$ (provavelmente junto com o $Al(OH)_3$) e

permitindo a selagem da camada. Esta proposição de mecanismo de deposição, foi sugerida a partir de observações com SEM e análises por EDS, onde foi verificado que a deposição do Ce era possível devido à heterogeneidade química da superfície da liga de Al e ao estabelecimento de células eletroquímicas locais.

A inibição da corrosão liga Al 2024-T3 em solução de NaCl 0,05M após tratamento em solução contendo íons Ce(III), Co(II), ou Mo(IV) foi reportada por Jakab et al. (2005). Para esta investigação os autores usaram técnicas eletroquímicas como curvas de polarização potenciodinâmicas e voltametria cíclica. Os resultados gerais apresentados indicaram a eficiência da inibição da corrosão da liga Al 2024-T3 por íons de Ce e de Co liberados de uma liga amorfa de Al-Ce-Co. Eles mostraram também que íons Ce liberados poderiam ser transportados a um risco feito em uma amostra revestida, depositando-se sobre esta região.

Buchheit et al. (2002) estudaram por meio de EIS, em solução de NaCl 0,05M, e técnicas de caracterização morfológica e química (SEM, AES, UV), camadas de conversão contendo Ce, apresentando detalhes que mostram que a auto-regeneração é possível em tais camadas, e evidenciando o que os autores denominaram de proteção da corrosão ativa. Estas camadas foram formadas sobre a liga Al 2024-T3 modificadas com hidrotalcita (HT) às quais foram adicionados Ce^{4+} . Os autores verificaram as propriedades de auto-regeneração através de um arranjo denominado “*simulated scratch cell*,” que consistiu em colocar uma amostra sem camada e outra com camada de conversão de cério e HT imersas na solução agressiva e separadas milimetricamente. Foi verificado que os íons de Ce liberados da camada precipitam sobre os sítios ativos, da amostra sem camada, diminuindo a atividade da superfície e aumentando a proteção contra a corrosão. Os resultados foram confirmados por observações por SEM e UV.

Em um de seus trabalhos Aramaki (2005) obteve uma camada protetora a base de Ce, com propriedades de auto-regeneração, sobre a superfície do zinco. O autor realizou ensaios eletroquímicos, em solução de NaCl 0,5 M, por muitas horas, sobre a superfície coberta com camada e riscada transversalmente. As eficiências protetoras encontradas foram muito elevadas: 97.7% após 24 h e 95.6% após 240 h. O autor comprovou que nenhum pite foi observado dentro do risco após 72 h de imersão, enquanto um pite apareceu dentro dos riscos após 120 h e dois pites após 240 h, resultando em uma elevada proteção contra a corrosão do zinco riscado. As análises por XPS e EPMA revelaram que a corrosão nos riscos da amostra foi prevenida pela cobertura de uma camada de Ce_2O_3 hidratado ou hidroxilado, formado pela liberação de Ce^{3+} a partir da camada. O autor concluiu que embora a camada não possa

suprimir o processo anódico do zinco, a corrosão por pites na superfície riscada foi impedida razoavelmente durante muitas horas de imersão na solução.

2.3.3.2 Ce como inibidor de corrosão para o Al

Sais de Ce são frequentemente utilizados como inibidores de corrosão. De acordo com Mansfeld et al. (1995) estes sais diminuem a taxa de corrosão pelo controle da reação catódica ao se precipitarem como hidróxido/óxido em regiões de elevado pH. Apesar de já bastante conhecida na literatura, pois foi esta ação inibidora que suscitou o início dos estudos com as camadas de conversão de Ce, o tema ainda continua a ser investigado.

Aballe et al. (2001) investigaram, em solução aerada de NaCl 3,5%, o cloreto de La e de Ce, e suas misturas binárias, como inibidores de corrosão da liga de Al-Mg AA5083. O desempenho dos inibidores foi avaliado usando EIS e polarização potenciodinâmica. Os resultados mostraram que o grau mais elevado de proteção foi encontrado para a solução binária com 250 ppm de $CeCl_3$ e 250 ppm $LaCl_3$. Os resultados por SEM e EDS permitiram confirmar a natureza catódica do processo de inibição e de estabelecer algumas características do processo.

Moutarlier et al. (2002) descreveram os efeitos das espécies molibdato e Ce(IV) adicionadas ao ácido sulfúrico na formação da película anódica na liga de Al 2024-T3. Neste estudo os autores empregaram as técnicas de voltametria e cronopotenciometria para investigar o comportamento eletroquímico do sistema e determinar o papel destes compostos na formação da camada. Os resultados indicaram que o crescimento das películas de óxido aumentou na presença de íons cério IV e foi dificultado com íons molibdato, evidenciados pelo aumento do potencial de circuito aberto (PCA) para valores mais nobres, o que indicou a formação de óxido com maior espessura. Foi verificado que, enquanto na presença de íons molibdato o PCA fica relativamente estável (-200mV/ SCE), com adição do Ce o mesmo aumenta consideravelmente. De acordo com os autores, a adição do cério IV provavelmente melhora a transferência de carga na solução de ácido, e transporta os íons perto dos sítios anódicos, promovendo a oxidação da liga de Al 2024-T3. Além disso, o grande aumento do PCA reflete o poder de oxidação do Ce. Foi concluído que as espécies de cério IV foram excelentes formadoras de camada oxidando o metal sem a necessidade de aplicação de tensão ou de corrente.

Palanivel et al. (2005) testaram o nitrato de cério $Ce(NO_3)_3$ para a inibição da corrosão das ligas AA2024-T3 em solução de NaCl 0,5M. Os resultados obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica catódica e anódica para três concentrações de nitrato de cério (100, 500 e 1000 ppm) revelaram uma notável supressão do processo catódico deslocando as curvas para baixas densidades de correntes, que diminuíram de uma década para a concentração de 1000 ppm, em comparação com a amostra sem inibidor. Análises SEM executadas após os testes de imersão revelaram a presença do Ce nas áreas de pites da superfície, confirmada por análises por EDS.

Mishra e Balasubramaniam (2007a) estudaram, por EIS e polarização potenciodinâmica, o efeito de inibição, devida à adição de cloreto de La ou de Ce (em quatro concentrações diferentes: 250, 500, 750, 1000 ppm) à solução de NaCl 3,5 %, sobre a corrosão do Al puro. Os resultados de EIS mostram um aumento nos valores de impedância com o aumento da concentração do inibidor, melhorando a resistência contra a corrosão, um comportamento irregular foi observado apenas com a adição de 750 ppm para ambos inibidores. Os resultados de polarização mostraram um deslocamento para potenciais mais negativos, com densidades de corrente menores, em solução com inibidor, em comparação com a amostra ensaiada em solução sem inibidor, mostrando características típicas de inibidor catódico. A diminuição máxima da taxa de corrosão foi observada para 1000 ppm de concentração $LaCl_3$. A melhoria na resistência contra a corrosão pela adição de $LaCl_3$ foi relacionado com a morfologia do precipitado de óxido/hidróxido. Pelas observações por SEM foram observados precipitados aglomerados, no caso da adição de $CeCl_3$, e finos precipitados globulares distribuídos uniformemente, quando da adição de $LaCl_3$. A formação dos óxidos/hidróxidos de La ou Ce ocorreu sobre os intermetálicos catódicos quando a amostra foi imersa na solução com baixa concentração, e na superfície inteira quando a amostra foi imersa na solução com maior concentração, resultando numa melhor resistência contra a corrosão.

Em outro trabalho Mishra e Balasubramaniam (2007b), usando técnicas eletroquímicas, avaliaram os efeitos de inibição do cloreto de La ou de Ce, para quatro diferentes concentrações (250, 500, 750 e 1000 ppm), sobre a corrosão da liga de alumínio Al 2014 em solução de NaCl 3,5%. As medidas de resistência de polarização indicaram uma diminuição na taxa da corrosão após a adição dos inibidores, com valores mínimos observados para 1000 ppm. Os estudos de EIS mostraram que havia um aumento significativo nas resistências totais após adição de 1000 ppm $LaCl_3$ e $CeCl_3$. Em todas as concentrações o $CeCl_3$ foi um melhor inibidor em comparação com o $LaCl_3$.

Markley et al. (2007) comprovaram que o difenil-fosfato de Cério ($Ce(dpp)_3$) inibe a corrosão da liga Al 2024-T3 em solução de NaCl 0,1M. O $Ce(dpp)_3$ apresentou características de inibidor catódico, passivando as partículas intermetálicas catódicas e diminuindo a densidade de corrente catódica durante as varreduras cíclicas de polarização potenciodinâmica.

2.4 Camadas de silanos

Outra possível alternativa às camadas de conversão de cromo é os pré-tratamentos baseados em organossilanos, neste trabalho denominado simplesmente silanos, funcionais e não-funcionais. Originalmente usados como agentes promotores de adesão em substratos de vidro, no início dos anos 90 este tratamento começou a ser introduzido para a proteção de metais. Os silanos melhoram a proteção contra a corrosão temporária do substrato e as propriedades de adesão com revestimentos orgânicos, além de provocarem impactos ambientais bem menores que os cromatos (TRABELSI et al., 2005a).

Em comparação com outros tratamentos alternativos aos cromatos, o desempenho dos silanos tem se mostrado mais promissor, tendo sido demonstrado ser comparável com estes últimos em muitos casos (ZHU; OOIJ, 2004; OOIJ et al., 2005; SUSAC et al., 2004). Devido a este fato este tratamento tem chamado a atenção da indústria, já sendo empregado comercialmente em alguns ramos para a proteção de metais. A possibilidade de funcionalizar estas moléculas com grupos que possuam elevada afinidade química com tintas torna esta opção ainda mais atraente sob o ponto de vista industrial.

Como demonstrado consistentemente por testes de desempenho, o tratamento com silanos fornece não só proteção contra a corrosão, mas também boa adesão para sistemas de pintura para metais (ZHU; VAN OOIJ, 2004). Ooiij e seus colaboradores são os pioneiros nesta área, tendo publicado diversos artigos sobre o tema usando substratos diversos (OOIJ et al., 1991; 1993; 1997; 1998; 1999; 2000; 2001). De acordo com o que tem sido publicado por este autor com alguns colaboradores (ZHU, 2005); (ZHU; OOIJ, 2004), algumas das vantagens dos silanos são:

- 1) Com filmes finos se consegue proteção contra corrosão comparável a pré-tratamentos à base de cromatos;
- 2) Favorecem a adesão de pinturas sobre metais;

- 3) Algumas centenas de nanômetros são suficientes para dar à camada resistência à corrosão equivalente à conferida por camada de cromato com 2 μm ;
- 4) A hidrofobicidade dos silanos pode variar dependendo da escolha da função silânica específica;
- 5) São ambientalmente amigáveis quando comparados aos cromatos;
- 6) Podem ser aplicados sobre muitos metais e ligas.

De uma maneira resumida, os silanos, apresentam fórmula geral $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$. Na fórmula, X é um grupo alcóxi hidrolisável (em geral um grupo etóxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ou metóxi ($-\text{OCH}_3$)) (ZHU; VAN OOIJ, 2004a), e Y pode ser: um grupo CH_3 , dando origem a um silano não funcional; um grupo organofuncional, originando os silanos funcionais; ou ainda outro grupo $X_3\text{Si}$, formando a classe dos bis-silanos (SUBRAMANIAN, 1999a; PLUEDDEMANN, 1982; PALANIVEL, 2003a). Um outro grupo de moléculas é formado pelo bis-silanos funcionais. Neste caso a estrutura geral do silano é $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}_m(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$, onde o grupo funcional Y pode ser por exemplo um grupamento amina, vinila ou uma cadeia de enxofre, e X um grupo alcóxi hidrolisável (SCHAFTINGHEN et al., 20044). O valor de “n” pode variar para as diferentes moléculas, mas normalmente é igual a três (SUBRAMANIAN; OOIJ, 1999), uma vez que uma cadeia alquila muito longa prejudica consideravelmente a solubilidade em soluções aquosas, necessária para que ocorra a hidrólise.

A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática genérica das moléculas de mono (2.1(a)) e bis-silanos (2.1(b)). Como pode ser verificado, os bis-silanos apresentam o dobro de grupos hidrolisáveis (OR) em relação aos monosilanos.

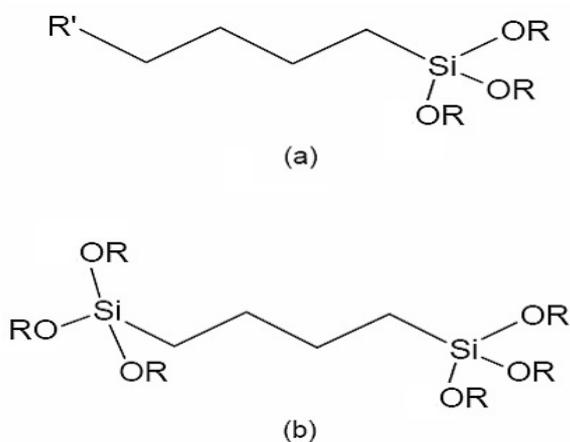


Figura 2.1 - Estrutura química esquemática: (a) mono-silano; (b) bis-silano (OOIJ et al., 2002).

É geralmente aceito na literatura que a hidrólise dos grupos alcóxi dos silanos em solução aquosa ou em misturas de água e álcool produz os grupos silanóis (Si-OH). Estes grupos, quando em contato com superfícies metálicas recobertas com grupos hidroxila, formam rapidamente pontes de hidrogênio. Posteriormente, em uma reação de condensação acelerada pela temperatura, as pontes de hidrogênio se transformam em ligações metalo-siloxano, aumentando a aderência ao substrato metálico. O excesso de grupos silanóis presentes na estrutura adsorvida forma ligações siloxano (Si-O-Si), também através de reação de condensação, originando uma estrutura densa e com ligações cruzadas que dificulta a penetração de espécies agressivas.

A reação de hidrólise dos silanos em uma mistura de água/álcool ocorre em várias etapas, porém pode ser representado globalmente como se segue (PLUEDDEMANN, 1982; OOIJ et al., 2005), na expressão (1) ROH é um álcool e R' representa um radical orgânico funcionalizado ou não:



Os grupos silanol formados se adsorvem sobre a superfície do metal através de pontes de hidrogênio, processo que é favorecido pela presença de um maior número de grupos hidroxila. Em seguida, durante o processo de cura, através de uma reação de condensação, estas ligações se transformam em ligações covalentes siloxano-metálicas (2), e o excesso de grupos silanol reticula formando uma rede de siloxano (3):



As ligações covalentes Me-O-Si (2) são responsáveis pela excelente adesão do filme de silano ao metal, e a rede de siloxano (Si-O-Si) (3) pelo efeito barreira que a camada exerce contra a penetração de espécies agressivas. Estas duas reações podem ocorrer por simples exposição ao ar (ZHU, 2005), porém, tem sido demonstrado que as mesmas são extremamente favorecidas pelo aumento da temperatura, etapa de cura dos filmes, dando

origem a filmes mais densos e reticulados e, conseqüentemente, mais protetores (SCHAFTINGHEN, 2004; DEFLORIAN, 2006). Detalhes tais como a natureza das ligações, e espécies envolvidas nas primeiras monocamadas depositadas na interface metal/filme de silano ainda não são totalmente compreendidos. Entretanto, o mecanismo geral apresentado nas equações (1-3) é o mais aceito para a formação dos filmes polissilânicos (TRABELSI et al., 2005a). A Figura 2.2 representa esquematicamente a formação da camada de silano sobre a superfície de um metal antes e depois das reações de condensação (PALANIVEL et al., 2003).

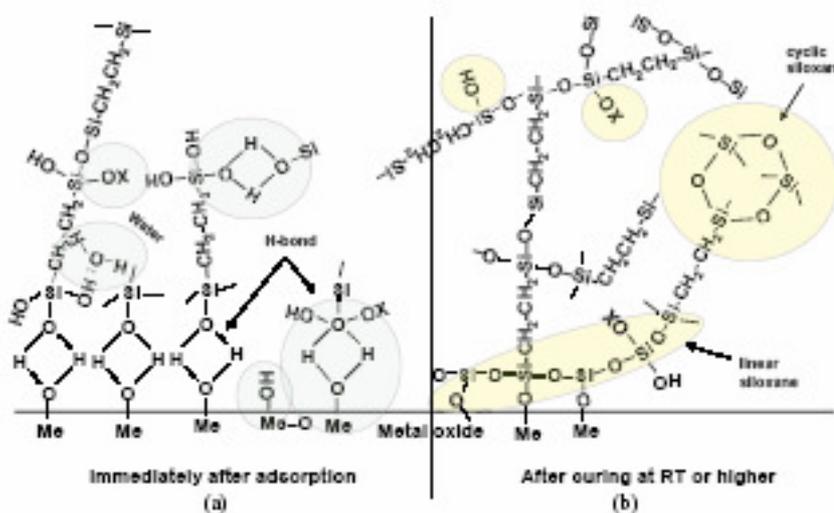


Figura 2.2: Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e a camada de hidróxido sobre o metal: (a) antes da condensação: pontes de hidrogênio na interface e (b) após a condensação: ligações covalentes na interface e formação da rede de siloxano (PALANIVEL et al., 2003).

Um fator muito importante para a eficiência anticorrosiva das camadas de silanos é a etapa de adsorção. Uma adsorção mais eficiente garantirá um filme mais protetor após as etapas de tratamento do filme (cura). Já que o número de grupos Si-OH das moléculas de bis-silanos é o dobro das moléculas de mono-silanos, os bis-silanos são capazes de formar uma maior densidade de ligações Me-O-Si e, simultaneamente, originar um filme de polissilano mais eficiente, com maior quantidade de ligações cruzadas (rede de Si-O-Si). Uma comparação das possíveis regiões interfaciais formadas entre estes dois sistemas e o Al é mostrada na Figura 2.3 (ZHU; OOIJ, 2003). Observa-se que a região interfacial do filme bis-silano/Al (Figura 2.3(a)) apresenta uma maior densidade de ligações Si-O-Si e Al-O-Si que o mono-silano (Figura 2.3(b)). Como ambas as ligações contribuem para uma maior adesão dos

silanos ao metal, espera-se que os bis-silanos tenham uma aderência maior aos substratos metálicos que os mono-silanos.

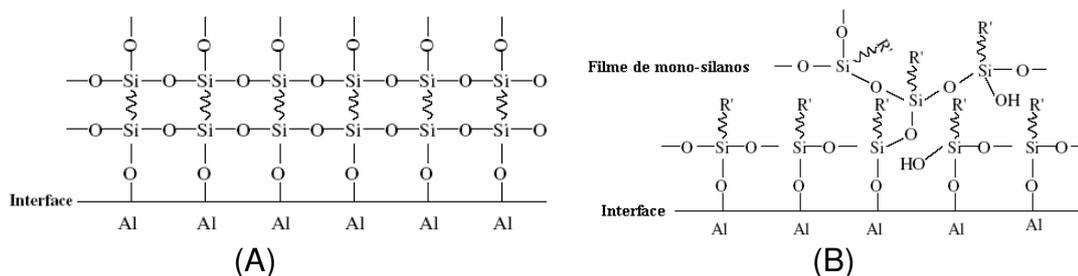


Figura 2.3 – Ligações entre um silano e o substrato de Al: (a) bis-silano; (b) mono-silano (ZHU; OOIJ, 2003).

Van Schaftinghen et al.(2004) compararam o comportamento eletroquímico de filmes com espessuras semelhantes de mono-silanos funcionais (γ -aminopropil-trietóxi-silano, γ -APS), bis-silanos funcionais (bis(trimetoxisililpropil)amina, BAS) e bis-silanos não funcionais (bis-1,2-(trietoxisilil)etano, BTSE) quando aplicados sobre aço laminado a frio. De acordo com os resultados obtidos a melhor proteção foi conferida pelo BTSE, seguido pelo BAS, enquanto o desempenho do γ -APS foi comparável ao da amostra não protegida pela camada de silano. Os autores explicaram seus resultados pela formação de filmes mais reticulados para os bis-silanos, e por um eventual efeito deletério do grupamento amina sobre a reticulação. Porém deve-se destacar que, no processo de cura dos filmes, foi utilizada uma maior temperatura e tempo de cura para a amostra revestida com BTSE quando comparado com as outras amostras, o que, de alguma maneira, pode ter comprometido a interpretação dos resultados. Entretanto, baseados em resultados de espectroscopia de elipsometria no infravermelho (IRSE), os autores argumentam que os filmes formados nas condições escolhidas encontram-se completamente curados para as temperaturas e tempos de cura adotados para os silanos estudados. Embora, em nossa opinião, a avaliação seria mais consistente se o mesmo protocolo de produção tivesse sido utilizado para todos os filmes.

Yuan; Ooij, (1997) caracterizaram amostras de zinco cobertas com camadas de um bis-silano (γ -APS) e um mono-silano (γ -UPS), empregando diversas técnicas de caracterização como: elipsometria, ângulo de contato, RA-IR, XPS e AFM. Eles encontraram que o pH ideal para a deposição das camadas esta no intervalo de 6-9 e que os filmes encontrados apresentam uma baixa energia superficial quando envelhecidos no meio ambiente. Os autores concluíram que as camadas obtidas a partir do bis-silano - γ -APS foram

mais homogêneas que as camadas obtidas a partir do mono-silano γ -UPS, quando depositadas nas mesmas condições.

Subramanian e Ooij, fizeram ensaios de corrosão de camadas de mono-silano (γ -UPS) e bis-silano (BTSE), as camadas foram depositadas sobre aço e Al puro. Os autores comprovaram que o bis-silano oferece um melhor desempenho contra a corrosão em comparação com o mono-silano, e que a solução de BTSE com pH entre 4 – 6 reduz a taxa de corrosão numa ordem de 15 vezes devido à formação de ligações Me-O-Si mais estáveis e com alto grau de reticulação. Para comprovar estes estudos os autores usaram ensaios de caracterização microestrutural e química (AFM, RA-IR, EDS, XPS) e eletroquímicos: EIS e curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3 %. (SUBRAMANIAN; OOIJ, 1998).

Cabral et al. (2005) fizeram um estudo comparativo da resistência contra a corrosão da liga Al 2024-T3 pré-tratada com três tipos diferentes de silanos. Foram usados dois tipos de bis-silano (BTSE e BTESPT) e um mono-silano (γ -MPS). A caracterização analítica das camadas de silano foi realizada por AES e XPS, e o desempenho anticorrosivo avaliado por EIS em solução de NaCl 0,1M. Os resultados mostraram que as camadas de silano melhoram a resistência contra a corrosão da liga. Os autores comprovaram também que a espessura da camada de silano depende da estrutura, da composição química e da natureza do silano: os bis-silanos levam à formação de camadas mais grossas e mais homogêneas, além de terem mais alta capacidade para formar ligações Al-O-Si, enquanto que com o mono-silano as camadas formadas são mais finas e heterogêneas.

Diversos silanos têm sido testados sobre diferentes metais com e sem a presença de revestimentos orgânicos (topcoats). Os silanos que estão disponíveis para a proteção contra a corrosão de metais pertencem aos grupos dos monos e bis-trialcoxissilanos funcionalizados ou não. A Tabela 2.1 (ZHU, 2005) apresenta os principais silanos investigados assim como os substratos sobre os quais os mesmos são mais frequentemente aplicados.

Tabela 2.1 - Exemplos de silanos utilizados em tratamentos de metais (ZHU, 2005).

Estrutura química	Descrição	Metal tratado
Mono-silanos: $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$		
$CH_2 = CHSi(OC_2H_5)_3$	VS Viniltrióxysilano	Zn e Fé
$N_2HCO = NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	γ - UPS (γ -Ureidopropilalkoxysilano)	Zn
Bis-silanos: $(RO)_3Si(CH_2)_nR'(CH_2)_nSi(OR)_3$		
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$	BTSE Bis-1,2-(trióxysilil)etano	Fe e Al
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	BTESPT Bis-(trióxysilil)tetrasulfano	Fe, Al e Zn
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	BTSPA Bis-(trimetoxisililpropil)amina	Fé

Segundo Pen et al. (2002) e Oliveira (2006), os silanos não funcionais, como o BTSE, são conhecidos como agentes de reticulação (*cross-linking*). Devido à falta de um grupo funcional, estes silanos não oferecem uma boa adesão para a camada subsequente de tinta. No entanto, se for efetuada uma cura parcial, de modo a se deixar algumas hidroxilas livres, a adesão da camada de tinta será melhorada, pois essas hidroxilas poderão reagir com a resina da tinta, proporcionando a ancoragem necessária (ZHU, 2005, OLIVEIRA, 2006). Alguns autores sugerem que quando o BTSE for usado como camada de pré-tratamento antes da aplicação de revestimentos protetores o mesmo deve ser curado ao ar, pois, desta maneira a reticulação obtida será incompleta (SCHAFTINGHEN et al., 2004).

Como pode ser verificado na Tabela 2.1, a maioria dos silanos utilizados para proteção de metais possui um grupo funcional, também denominado agente de acoplamento, em sua composição. Os agentes de acoplamento são funções químicas que unem fases diferentes em materiais compostos formando fortes ligações. Silanos organofuncionais têm sido utilizados como agentes de acoplamento nas últimas três décadas (PLUEDDEMANN, 1991). As principais aplicações têm sido em interfaces vidro/pintura, metal/pintura e metal/borracha. Como já destacado anteriormente, os silanos organofuncionais apresentam um ou dois grupos de Si hidrolisáveis e um grupo funcional em alguma outra parte (extremidade ou meio). O primeiro grupo forma os radicais silanol, responsáveis pela adesão ao substrato, e pela

reticulação da camada, enquanto o grupo funcional pode se ligar com a matriz da pintura (revestimento orgânico) ou da borracha. Exemplos de grupos funcionais são epóxi, amina, mercaptano e vinila.

De acordo com o descrito na literatura, na situação idealizada, moléculas de silanos devem se alinhar sobre a superfície do metal como uma monocamada, paralelamente uma a outra e perpendicularmente à superfície do metal, criando uma forte interface entre 2 sistemas de materiais diferentes (ZHU; OOIJ, 2003). Entretanto, os benefícios destes argumentos teóricos não são facilmente realizáveis na prática. Há duas razões principais para isso: primeiro, conseguir uma monocamada de moléculas ordenadas de silanos é muito difícil do ponto de vista industrial; segundo, podem ocorrer interações entre o grupo funcional do silano e o substrato, que pode criar regiões “fracas” na interface, onde as ligações de hidrogênio diminuem a aderência (AQUINO, 2006).

O procedimento visando obter a camada de silano é relativamente simples, sendo necessário apenas mergulhar o metal previamente limpo durante alguns segundos em uma solução diluída de silano (ex. 2-5% vol), seguido por secagem ao ar ou em estufa. Antes da aplicação, os silanos são hidrolisados em uma solução água/álcool na qual um número suficiente de grupos silanol (Si-OH) é formado. Estes grupos são hidrofílicos e se adsorvem sobre superfícies metálicas recobertas por radicais hidroxilas (PALANIVEL et al., 2003; ZHU; OOIJ, 2003; AQUINO, 2006).

Embora já tenha sido demonstrado que os silanos são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção conferida pela camada depende de parâmetros como:

1. Estrutura específica dos silano, ou seja, silanos com diferentes funcionalidades propiciam diferentes graus de proteção ao substrato (ZHU; VAN OOIJ, 2004);
2. Condições de processamento – pH da solução de silano, concentração de silano na solução e tempo de hidrólise (VAN OOIJ; CHILD, 1998);
3. Tempo e temperatura de cura (FRANQUET et al., 2003a);
4. Condições de preparação do substrato (ZHU; VAN OOIJ, 2004; TEO et al., 2004; 2005a; 2005b).

Todos estes aspectos serão abordados com brevidade nos itens que se seguem.

Atualmente os silanos já são empregados como promotores de adesão para revestimentos (tintas ou juntas adesivas) quando aplicadas em metais ou plásticos (PAINT & PINTURA, 2007; QUÍMICA E DERIVADOS, 2007; PALANIVEL, 2003). Na literatura diversos estudos são encontrados onde o desempenho dos silanos é investigado sobre diferentes substratos metálicos. Os metais e ligas que são protegidos por silanos incluem: Al e ligas de Al (CHILD; OOIJ, 1999; OOIJ; ZHU, 2001; FRANQUET et al., 2003a, 2003b, 2003c; CABRAL et al., 2005a), cobre (ZUCCHI et al., 2004; DEFLORIAN et al., 2006), ferro e aço (SUBRAMANIAN; OOIJ, 1998, OLIVEIRA, 2006; AQUINO, 2006), zinco (YUAN; OOIJ, 1997) e até mesmo ligas de magnésio (ZUCCHI et al., 2006). Entre estes, o ferro e o Al são os metais mais estudados.

2.4.1 Parâmetros que influenciam a formação das camadas de silanos

Nos itens que se seguem será apresentada com brevidade a influência dos principais parâmetros sobre as características de camadas de silano aplicadas sobre diferentes substratos.

2.4.1.1 Tratamento superficial do metal para a interação com o silano

A natureza e a preparação da superfície do metal é um fator importante a ser considerado no processo de interação dos silanos com o substrato metálico (OOIJ et al., 2005). O objetivo do tratamento superficial é remover algumas contaminações presentes, como os óxidos, óleos ou graxas. Sendo assim, o preparo da superfície metálica pode ser feito por meio de uma limpeza com solventes, tratamentos químicos ou mecânicos. Vários estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, o que a torna mais ativa (ZHU, 2005). Logo, a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica. Este tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, acetona e outros) e antes da aplicação de silano. Segundo Ooij e Child (1998) as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina.

Teo et al. (2004) e Kim et al. (2005) estudaram o efeito de diferentes tratamentos antes da aplicação de silano em Al. O objetivo dos estudos foi identificar as condições de pré-

tratamento para ajudar a maximizar as ligações do BTSE com o Al puro e com Al-7075 anodizada. As técnicas usadas neste trabalho foram SIMS para identificar as ligações Al-O-Si, XPS e SEM para analisar as mudanças químicas e topográficas das superfícies. Para a produção das amostras os autores usaram variações de um processo industrial para fornecer superfícies diferentes antes de aplicar o BTSE. O estudo mostrou que um tratamento mínimo de 15 minutos na solução industrial, aplicado no óxido nativo da amostra de Al de alta pureza, é eficaz para fornecer uma camada de óxido compacta antes da aplicação do silano. Já a amostra da liga Al-7075 anodizada só requer 5 minutos de tratamento com o produto para poder otimizar a adsorção do BTSE. Os autores mostraram que a ligação interfacial na liga Al-7075 foi melhorada e aumentada por um tratamento de plasma hidrogênio aplicado antes do revestimento com o silano.

2.4.1.2 Hidrólise e condensação da solução de silano

Um dos principais problemas associados à aplicação comercial e ambientalmente responsável das camadas de silano está na composição da solução de hidrólise. Como documentado na literatura, e já amplamente discutido na presente revisão, a boa adesão das moléculas de silano ao substrato metálico depende da formação de grupos silanóis que irão se ligar, por meio de pontes de hidrogênio, a uma superfície metálica com excesso de hidroxila. Entretanto, as moléculas de silano (orgânicas) são hidrofóbicas, e, conseqüentemente, pouco solúveis em água. Isto causa um problema de duas mãos, por um lado, é necessária a presença da água para provocar a hidrólise das moléculas e formar os grupos silanóis necessários à adsorção sobre a superfície, por outro, é preciso que moléculas de silano sejam solúveis na solução escolhida.

Para atender a estas duas exigências contraditórias, embora alguns trabalhos já reportem o uso de soluções de hidrólise de silanos contendo apenas água (ZHU; VAN OOIJ, 2004; SCHAFTINGHEN et al., 2004), na maioria das pesquisas este processo é realizado em uma solução de álcool com água. Para aumentar o tempo de vida útil destas soluções, e também melhorar a solubilidade dos silanos um elevado teor de álcool é empregado, variando entre 90 e 95 % (SCHAFTINGHEN et al., 2004; ZHU; VAN OOIJ, 2003b; FRANQUET et al., 2003c; TEO et al., 2004; FERREIRA et al., 2004; CABRAL et al., 2005a; MONTEMOR

et al., 2006a; TRABELSI et al., 2006), sendo os dois principais componentes o etanol e o metanol.

O uso de um elevado teor de álcool na solução de hidrólise constitui-se em um obstáculo para a aplicação desta tecnologia em escala industrial devido a sua inflamabilidade (baixo “*flash point*”), além do mais o metanol é conhecido pela sua toxicidade (METHANEX, 2007). De acordo com Zhu e Van Ooij (2004), esta dificuldade ocorre porque tanto a legislação como os consumidores finais estão exigindo uma redução nas emissões de compostos voláteis orgânicos (VOCs), tanto em nome de perigos de inflamabilidade como em razão da segurança humana. Portanto, existe a necessidade de desenvolver soluções de hidrólise mais confiáveis para que esta tecnologia se torna mais aceitável.

Visando minimizar este problema, nos estudos de aplicação de camadas de silanos sobre diversos substratos desenvolvidos no laboratório de eletroquímica e corrosão do Departamento de Engenharia Química da EPUSP têm sido empregadas soluções de hidrólise compostas de 50% de água deionizada e 50 % de etanol (v/v) (OLIVEIRA, 2006; AQUINO, 2006; CAPIOTTO, 2006; SUEGAMA et al., 2007). Esta composição diminui os riscos de inflamabilidade, a emissão de VOCs para a atmosfera e também o tempo para que os grupos alcóxíis hidrolisáveis se transformem em grupos silanóis (30 minutos), quando comparados aos tempos utilizados em algumas publicações (ZHU; VAN OOIJ, 2003b; FRANQUET et al., 2003c; TEO et al., 2004; FERREIRA et al., 2004; SUSAC et al., 2004; CABRAL et al., 2005a; MONTEMOR et al., 2006a; TRABELSI et al., 2006; ZUCCHI et al., 2007), porém apresenta como desvantagem a diminuição do tempo de vida útil da solução de hidrólise, uma vez que os grupos silanóis podem condensar entre si no interior da solução.

2.4.1.3 Concentração de silanos na solução de hidrólise

A concentração de silano na solução de hidrólise é um outro parâmetro importante para as propriedades do filme formado. De acordo com o que se encontra documentado na literatura, uma concentração de silano mais elevada fornece uma melhor cobertura, um filme mais espesso e, conseqüentemente, melhor proteção anticorrosiva. Em se tratando deste aspecto particular, o aumento do custo deve ser o fator decisivo para determinar as condições de processo, além, é claro, da própria solubilidade do silano.

Diversos autores verificaram que um aumento do tempo de imersão da amostra na solução de silano hidrolisado não provoca um aumento na espessura do filme. Ooij *et al.* (1998) verificaram que nenhuma modificação na espessura do filme de silano foi observada para tempos de imersão entre 5 segundos e 30 minutos. Segundo os autores, isto ocorre porque a formação das primeiras monocamadas do filme (incluindo o estabelecimento das pontes de hidrogênio com a superfície metálica) ocorre durante os primeiros instantes de contato do metal com a solução. Desta forma, o número máximo de ligações com o substrato é rapidamente atingido e a espessura da camada não pode ser aumentada, mesmo se o substrato permanecer imerso por longos períodos. Desta maneira, como observado por Franquet *et al.* (2003a) o fator mais importante para a formação de uma camada espessa de silano é a reologia da solução. Assim, soluções mais concentradas propiciam a formação de camadas de silano mais espessas.

Zhang (1997) usando técnicas de caracterização como FTIR-RA, XPS, ToF-SIMS, AFM, elipsometria e SEM/EDS estudou o efeito da concentração da solução de silanos sobre a espessura da camada formada. Os resultados das medidas elipsométricas mostraram uma relação quase linear entre a concentração da solução de silano e as espessuras das camadas de BTSPA e de BTESPT sobre o aço inoxidável, e uma independência com o tempo de imersão. Entretanto, a escolha do método de secagem teve um efeito primordial. O autor demonstrou que as camadas secadas com elevada pressão de ar são muito mais finas quando comparadas com as secas com nitrogênio a baixa pressão e ainda mais finas que as secas em condições ambientais (secagem no ar). Este trabalho demonstra de forma muito clara a dependência entre proteção contra a corrosão conferida pelas camadas de silano e as condições de preparação das mesmas.

Pen *et al.* (2002) fizeram estudos com a finalidade de caracterizar a estrutura e a proteção contra a corrosão de camadas de BTSE sobre o Al usando EIS e elipsometria (SE). Neste trabalho, a influência dos parâmetros (concentração de BTSE, e do tempo de cura a 200°C) foi investigada na espessura, na uniformidade, na estrutura e na adesão da camada no substrato. Os estudos foram realizados em NaCl 0,5 M e a temperatura ambiente. Os resultados encontrados mostraram que aumentando a concentração do banho de BTSE, aumenta a espessura da camada depositada e melhora o desempenho anticorrosivo. Além disso, a etapa de cura é necessária para originar uma camada mais densa de silano aumentando o grau de reticulação, que é favorável para uma boa proteção contra a corrosão

do substrato metálico. Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveria (2006) usando EIS em solução de NaCl 3,5%, mas com outro substrato.

A concentração da solução de silanos também influencia na uniformidade do filme. Estudos realizados por Franquet et al. (2003a) usando SE mostraram que a espessura do filme de BTSE em Al não é uniforme, e que a falta de homogeneidade é influenciada pela concentração da solução de silano utilizada e não pelo processo de cura. O uso de soluções de silano com concentrações baixas, além de resultarem na formação de filmes heterogêneos, também afeta a reprodutibilidade dos resultados de caracterização da camada. Sendo assim Franquet et al. (2003a) mostram que diagramas de impedância das camadas de BTSE em Al obtidas na faixa de concentração entre 2 e 4% não são reprodutíveis.

2.4.1.4 pH da solução de hidrólise

Outra variável importante para a formação da camada de silanos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, e, em última instância, pela vida útil da solução de hidrólise. Este parâmetro controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases (OOIJ; CHILD, 1998; OOIJ et al., 2005). As reações de hidrólise e condensação em fase aquosa das moléculas de silanol ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. Porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida do que a velocidade de condensação. Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução (CHILD; OOIJ, 1999).

Oliveira (2006) comprovou por medidas de EIS em NaCl 3,5% (em peso), que os melhores resultados da camada de silano formado sobre o aço carbono foram obtidos em soluções com pH ácido (pH = 4).

Capiotto (2006), através de técnicas de análise espectroscópica na região de infravermelho, obteve espectros de absorção do BTSE em concentrações da ordem de 2% em solução de água-álcool. O acompanhamento em função do tempo da banda de transmitância,

na região de 1067cm^{-1} , que se refere às ligações hidrolisáveis do BTSE, possibilitou estabelecer as condições ideais de hidrólise do silano se dá por volta de 40 minutos em pH 4.

2.4.1.5 Tempo e temperatura de cura

Quando o metal é retirado da solução de hidrólise, os grupos silanol restantes no filme condensam entre si, e, com o tempo, formam uma rede densa de Si-O-Si. Ao mesmo tempo, as pontes de hidrogênio formadas na interface com o substrato metálico também se transformam em ligações covalentes metalo-siloxanos. Como já destacado anteriormente, estes dois processos ocorrem mesmo quando o metal tratado é exposto ao ar, porém de uma maneira lenta e incompleta. O aquecimento da amostra tratada a uma temperatura elevada por um determinado intervalo de tempo, processo denominado de cura, otimiza e agiliza estes processos, produzindo camadas mais protetoras. Como se verifica na literatura a cura altera as características do filme, ou seja, modifica a espessura, a estrutura e a química dos filmes de silano.

Franquet et al. (2003a, 2003c) afirmaram que o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir a espessura do filme. Os autores destacam que a cura da camada de silano melhora as propriedades barreira devido à densa reticulação, dando origem à formação de uma camada menos porosa, acarretando em uma melhoria da proteção contra a corrosão. Nas condições utilizadas pelos autores as propriedades barreira são melhoradas após 30 minutos de cura a 200°C . Esta observação foi correlacionada por medidas de EIS, de SE e de IRSE. O valor da impedância aumenta significativamente durante os primeiros 30 minutos de cura, já para tempos de cura maiores, este valor permanece constante.

Franquet et al. (2003b) e Ooij et al. (2002) estudaram o efeito tempo de cura sobre a estrutura química de filmes de silano utilizando SE e Elipsometria no Infravermelho (IRSE). Os resultados obtidos mostraram que o aumento do tempo de cura diminui a intensidade das bandas características dos grupos silanol (Si-OH) e ao mesmo tempo aumenta a intensidade das bandas referentes aos grupos Si-O-Si, indicando um aumento da reticulação do filme. Por sua vez os testes elipsométricos mostraram espectros com maior número de oscilações à medida que o tempo de cura da camada de silano aumenta.

Subramanian usou EIS para caracterizar filmes de BTSE sobre a liga de Al 1100 (AA 1100), em solução de K_2SO_4 0,5M, para investigar os efeitos do tempo de cura na estrutura do filme de BTSE (SUBRAMANIAN, 1999a). O monitoramento qualitativo e quantitativo das propriedades anticorrosivas das camadas através de ensaios de EIS, mostrou que, com o aumento do tempo de cura, uma segunda constante de tempo AF, atribuída ao filme de silano, se desenvolvia progressivamente, o que era acompanhado de uma melhora das propriedades protetoras do filme.

O tempo e temperatura de cura para a reticulação completa do filme de silano podem variar para as diferentes moléculas. Por exemplo, Schaftighen et al. (2004) usaram um método de secagem onde painéis de aço tratados com silanos foram secados por rotação em espiral. De acordo com os autores, utilizando este método de secagem um filme de silano muito homogêneo e reproduzível podia ser obtido na superfície do metal. A comparação dos resultados de espectroscopia elipsométrica de infravermelho (IR-SE) para diferentes tempos e temperatura de cura indicaram que os filmes de bis-amino silano e γ -APS são curados completamente após 20 minutos em 100 °C, e que o filme de BTSE é curado completamente após 40 minutos em 200 °C, o que foi confirmado pelos resultados dos ensaios de impedância em solução de Na_2SO_4 0,39 M.

Defloriam et al. (2006) usando EIS em solução de Na_2SO_4 0,3% (em peso) e FTIR, demonstraram que para obter filmes mais protetores de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano sobre Al 5056 e cobre foi necessário usar uma alta temperatura de cura (200 °C).

2.4.2 Proteção anticorrosiva de diferentes metais com silano

Diversos estudos têm sido realizados com a finalidade de investigar a proteção contra a corrosão conferida por filmes de silanos aos mais variados tipos de metais. Neste item uma pequena revisão sobre os principais resultados encontrados na literatura serão apresentados.

Subramanian e Van Ooij (1999a) compararam o comportamento de corrosão de filmes de BTSE e γ -APS depositados sobre substratos de ferro usando ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Eles encontraram que o γ -APS não mostrou nenhuma proteção para o aço. Por outro lado, o aço tratado com BTSE não exibiu nenhum sinal visível de corrosão após o ensaio. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que o aço tratado com BTSE apresenta um maior patamar de passivação e uma menor densidade de

corrente de corrosão, duas ordens de magnitude menor, em comparação com as amostras tratadas com γ -APS, também pôde ser comprovado que o potencial de pites é menor para este último tratamento. Com relação ao comportamento catódico foi verificado que as curvas eram mais polarizadas na amostra tratada com BTSE.

Recentemente Aquino (2006) comparou a proteção contra a corrosão oferecida por diferentes tipos de silano (BTSE, VS e BTSPA) sobre um substrato de aço carbono ABNT 1008. Através de testes de EIS em solução de NaCl 0,1 M o autor verificou um aumento da resistência à corrosão das camadas de silano, em comparação com as amostras sem camada, revelando que a sua eficiência aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de cura. As curvas de polarização confirmaram os resultados obtidos por EIS, mostrando que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) diminui com o aumento do tempo e da temperatura de cura. Percebe-se também que a presença dos filmes de silano tornou as curvas anódicas mais polarizadas em relação àquela obtida na ausência do filme, indicando que a reação de oxidação do aço é retardada na presença da camada de silano. O autor encontrou a seguinte ordem de proteção dos silanos em relação ao aço: BTSPA > BTSE > VS.

Montemor et al. (2000) estudaram a proteção contra a corrosão conferida por 3 tipos de mono-silanos: funcionais $(CH_2OCHOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3)$; $CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2.CH_2CH_2SiOCH_3HCl$; $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ sobre um aço galvanizado em solução de NaCl 0,15%. Os autores verificaram que a distribuição de silano e a quantidade de Si sobre a superfície dependem do tipo de silano utilizado. Empregando técnicas como EIS e XPS, variando o tempo de imersão desde 2 até 30 dias, os autores mostraram que o silano que apresentou a cobertura mais eficiente foi o bis-amino-silano, e por isso apresentou a melhor resistência à corrosão. Mas, nos testes de impedância, após duas semanas de imersão, todas as amostras apresentaram constante de tempo em baixas frequências, indicando a degradação do revestimento.

Ooij et al. (1998) estudaram, por técnicas eletroquímicas (EIS, curvas de polarização) e microscopia eletrônica de varredura (SEM), o comportamento de diversos silanos (BTSE, γ -APS, γ -UPS), chamados de agentes acopladores, aplicado sobre aço galvanizado e Al 1050. A conclusão principal dos autores foi que o desempenho dos silanos usados como primers no aço galvanizado depende fortemente da composição da superfície do substrato metálico. Adicionalmente, os resultados baseados na caracterização, concluíram que a camada de bis-silano BTSE poderia fornecer excelente estabilidade e proteção contra a corrosão aos metais.

Já a presença do grupo amino na camada de silano γ -APS reage com o substrato e aumenta o ataque corrosivo.

Trabelsi et al. (2005a) investigaram, usando EIS, e curvas de polarização em NaCl 0,005 M, e técnicas analíticas (XPS e SEM), o início da corrosão do aço galvanizado protegido com camada de silano gama-aminopropiltriétoxissilano (γ -APS). Os resultados das curvas de polarização mostram que a presença do silano reduz a corrente anódica de mais de uma ordem de grandeza, por outro lado, o efeito não é marcante para o ramo catódico (atribuído à evolução de H que danifica o revestimento). Já a impedância do sistema revestido com silano é bem superior à exibida pela amostra não protegida, e, após um aumento durante as primeiras horas de ensaio, apresentam sinais de corrosão após 3 dias. As imagens por SEM, antes da imersão, mostram a presença de rachaduras para a amostra protegida, indicando a presença de áreas mais fracas no filme de silano. Após 24 h de imersão na solução agressiva, a superfície sem camada do HDG é completamente coberta por produtos de corrosão, e pites muito grandes podem ser observados. Entretanto, para a superfície com silano, ainda é possível observar a camada, embora o número e as dimensões das rachaduras aumente e algumas áreas da camada se apresentem delaminadas. Os autores, a partir dos resultados de XPS, conseguiram avaliar a composição química das primeiras camadas de silano, e investigaram mudanças químicas da camada durante a imersão. A continuidade de reações do Si com o O (detectada nas análises por XPS) pode explicar o aumento da impedância verificado durante as primeiras horas de ensaio. Porém, paralelamente, o filme de silano parece estar se dissolvendo, uma vez que o Zn passa a ser detectado nas análises por XPS. Os autores justificam o uso de uma baixa concentração do eletrólito por quererem retardar os processos corrosivos (o objetivo é avaliar o silano como proteção temporária).

Zhu (2005) testou a eficiência de um bis-amino silano, hidrofílico, para a proteção contra a corrosão do aço galvanizado (HDG). Os resultados dos ensaios anticorrosivos (EIS e curvas de polarização potenciodinâmicas), em solução de NaCl 0,6M, mostraram um pobre desempenho protetor contra a corrosão, o que foi atribuído ao fato de que a camada de bis-amino silano se encontrava carregada positivamente devido à protonação de grupos aminos secundários, que atraem fortemente ânions, tais como íons Cl^- , assim como a água, eventualmente levando à corrosão do metal. Os resultados deste trabalho mostram que o uso de silanos hidrofílicos para a proteção contra a corrosão de metais deve ser seguido de métodos de proteção adicional ou que condições mais específicas de hidrólise devem ser empregadas.

Montemor et al. (2004) estudaram as mudanças químicas que ocorrem no filme de BTSE depositado em aço-galvanizado durante a imersão em solução diluída de NaCl (0,005 M). Os resultados obtidos por infravermelho e XPS mostram claramente um número significativo de grupos Si-OH depois da formação do filme e antes da imersão em NaCl, indicando uma reticulação incompleta. O infravermelho também revelou a presença de bandas características dos grupos Si-O-C, indicando que algumas moléculas de silano não foram totalmente hidrolisadas. Após a imersão na solução de NaCl estes grupos éster restantes começam reagir e o processo de hidrólise continua dentro da camada. Simultaneamente, os grupos Si-OH também reagem entre si levando à formação de ligações poliméricas de siloxano Si-O-Si, como evidenciado pelos espectros de XPS. Os resultados de EIS, em solução de NaCl 0,005M, apresentados neste trabalho mostram que a resistência da camada intermediária rica em Si aumenta durante as primeiras horas da imersão, conduzindo ao aumento da impedância total do sistema e melhorando a proteção contra a corrosão. Os autores sugerem que os pré-tratamentos usando BTSE podem ser uma boa escolha para a proteção contra a corrosão temporária do aço galvanizado.

Yuan; Ooij (1997), usando diferentes técnicas de caracterização, estudaram a deposição de silanos organofuncionais (γ APS e γ -UPS) sobre substratos puros de zinco a partir de soluções aquosas. Os resultados apresentados mostraram que a espessura da camada de silano obtida depende primeiramente da concentração da solução e é quase independente do tempo de imersão na solução, a estabilidade de ambas as camadas de silano melhoraram após o envelhecimento no ar.

Deflorian et al. (2006) investigaram um pré-tratamento a base de silano (3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano) para a proteção contra a corrosão do cobre puro, em meio de Na_2SO_4 0,3%. Alguns resultados preliminares obtidos foram muito interessantes mostrando condições de deposição otimizadas (concentração, temperatura, pH da solução, etc.). Uma melhor deposição da camada de silano na superfície do cobre foi obtida quando curado a altas temperaturas (200 °C), produzindo um revestimento muito protetor, o que foi comprovado por EIS.

Zucchi et al. (2007a), empregaram o *n*-octadecil-trimetóxi-silano para estudar por simples imersão a formação, sobre o cobre, de uma camada interfacial quase monomolecular, muito porosa, que não foi protetora. Os estudos foram realizados usando técnicas eletroquímicas (EIS e curvas de polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl 0,6M e FTIR. Os ensaios eletroquímicos mostraram que melhores resultados foram obtidos para a

amostra curada na estufa durante 1h a 100 °C, em comparação com a amostra não curada ou envelhecida durante 24 h. Eles também observaram por FTIR que algumas moléculas de silano não reagiram, originando uma ligação deficiente e produzindo uma camada facilmente penetrável. Já em outro estudo (ZUCCHI et al., 2007b), avaliaram a formação de camadas de 3-mercaptopropil-trimetóxi-silano, (PropS-SH) também sobre o cobre, empregando técnicas não eletroquímicas (Microbalança a quartzo (QCM), FTIR e XPS) e eletroquímicas (EIS e polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl 0.6M. Os resultados de QCM mostraram que o PropS-SH formou muito rapidamente uma película grossa sobre o cobre, ao mesmo tempo, os espectros de FTIR e de XPS mostraram, com tratamentos de imersão durante períodos de tempo muito curtos, que algumas moléculas PropS-SH se ligam ao cobre através do grupo thiol (no começo provavelmente por ligações fracas de H, e, sucessivamente, por uma ligação mais forte do tipo tiolato (Cu-S-C), por condensação entre este grupo e o OH da superfície do cobre). Os autores verificaram, a partir dos resultados de EIS e polarização, que o processo de cura durante 1h a 100 °C é um fator muito importante para a formação da camada polimolecular, melhorando o desempenho, aumentando a resistência e diminuindo a corrente de polarização anódica.

2.4.2.1 Proteção do Al e de suas ligas por silanos

O Al está entre os metais onde a eficiência dos silanos como método de proteção contra a corrosão tem sido mais amplamente investigada. Os resultados têm sido promissores, e alguns autores como Zhu e Van Ooij (2004) reportam resultados onde o desempenho de ligas de Al protegidas com silanos, com e sem a presença de revestimentos orgânicos, foi comparável ao exibido por amostras protegidas com camadas de conversão de cromatos. Entretanto, apesar de alguns trabalhos reportarem este excepcional desempenho, na maioria dos trabalhos publicados os resultados alcançados ainda não são comparáveis àqueles obtidos com o cromato. Neste trabalho específico, Zhu e Ooij (2004) usaram um tratamento superficial, para a liga de Al 2024-T3, a base de água (aquossolúveis). Diversos ensaios, ASTM B117 e curvas de polarização potenciodinâmica, foram empregados para avaliar o desempenho contra a corrosão da mistura dos silanos VTAS e bis amino. Os resultados dos ensaios demonstraram consistentemente que o desempenho anticorrosivo da misturas de silanos é comparável com os cromatos. Além do mais, um estudo de caracterização das

misturas foi realizado por FTIR e SE para avaliar a estabilidade da solução e às medidas de espessura da camada. A partir destes resultados os autores concluíram que a camada formada pela mistura dos silanos bis-amino/VTAS, apresenta uma boa adesão na liga Al 2024-T3 pela formação de ligações Al-O-Si.

O grupo liderado por Van Ooij tem estudado extensivamente tratamentos a base de silano sobre a liga Al 2024-T3. Com o objetivo de obter filmes de silano mais protetores, investigações têm sido realizadas onde foram variadas as condições de preparo da solução de silano (SUBRAMANIAM; OOIJ, 1999; OOIJ et al., 2006), utilizadas misturas de diferentes tipos de silanos (ZHU; OOIJ, 2003) e utilizados silanos contendo diferentes grupos funcionais em sua estrutura (SUBRAMANIAN; OOIJ, 1998). Os resultados obtidos comprovaram que os silanos inibem eficientemente a corrosão da liga Al 2024-T3.

Estudos realizados, empregando técnicas de caracterização microestrutural (SEM-EDS) e eletroquímicas (EIS e polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl 0,6M, com camadas de BTESPT e a mistura de BTESPT/BTSPA demonstraram a formação de uma camada interfacial na superfície da liga, a qual restringe eficientemente o crescimento dos pites que aparecem sob as mesmas, retardando o transporte dos íons agressivos e também bloqueando eficazmente um número de sítios catódico disponíveis para reações catódicas. Os resultados de EIS obtidos após 32 dias da imersão, apresentam valores maiores, acima de 10^5 Ohm.cm² para as amostras com camada de silano BTESPT e a mistura de BTESPT/BTSPA em comparação com as amostras sem camadas. (ZHU; VAN OOIJ 2004).

Subramanian e Ooij (1998, 1999) mediram as propriedades relacionadas à proteção contra corrosão que filmes de silanos, γ -APS e BTSE, proporcionam quando depositados sobre aço e Al. Os testes de polarização anódica-catódica em solução de NaCl 3% mostraram que o aumento na concentração do silano diminui a densidade de corrente das amostras protegidas, o que foi comprovado com os resultados de EIS mostrando um aumento maior que 6 vezes quando a concentração de silano foi aumentada de 1 para 5%.

Resultados obtidos por Ooij e Zhu (2001) também mostram que amostras de Al recobertas com silano formam ligações Si-O-Si durante imersão em um eletrólito não corrosivo (K₂SO₄ 0,5M). O benefício principal de medidas de EIS em um eletrólito não corrosivo é a informação da estrutura da camada, que pode ser extraída sem interferência da corrosão dos substratos. Usando EIS os autores detectaram, após 4 horas de imersão, uma constante de tempo adicional em frequências intermediárias à qual foi relacionada a uma nova

fase formada entre o óxido de alumínio e o filme de silano reticulado (Al-O-Si), garantindo uma melhor proteção contra a corrosão. Os autores observaram que a constante de tempo adicional aumenta o valor da impedância mesmo após 24 horas da imersão na solução eletrolítica.

Petrinin et al. (1999) estudaram o mecanismo de formação e as propriedades anticorrosivas de monocamadas de siloxano sobre a superfície do Al usando diferentes moléculas (VS, GPS, e APS, etc.) e empregando SE e QCM. Eles reportaram que a ligação covalente dos silanos com a superfície (ligações Al-O-Si) ocorre na presença da adsorção de água na superfície do Al. De acordo com os autores, a presença da monocamada de silano sobre o Al diminui a adsorção de água na superfície, e inibe a hidratação do filme de óxido dos metais. Foi verificado também que uma camada carregada positivamente, tal como o γ -APS, ativa a corrosão local do metal em meios que contém cloretos promovendo o adsorção de íons de cloreto (Cl⁻) na superfície do metal.

Beccaria et al. (1999a; 1999b) empregando polarização potenciodinâmica, EIS e técnicas analíticas (XPS e FTIR) relataram que o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAOS) mostrou uma boa ação inibidora na corrosão do Al em soluções de cloreto de sódio 3,5% devido ao efeito sinérgico dos óxidos de Al e dos compostos Al-siloxano (formados por reações químicas de condensação entre os silanóis e os óxidos de Al), que formam uma camada polimérica passiva que impede a difusão de espécies agressivas até a superfície do metal. Os autores examinaram, usando microscópio óptico, a superfície da camada antes e depois da imersão na solução de NaCl, comprovando uma diminuição da corrosão na amostra protegida com o silano em comparação com a amostra que não foi protegida.

Underhill; Duquesnay (2000) *apud* Zhu (2005) fizeram medidas da resistência à corrosão das ligas de Al 7075-T6 e 2024-T3 tratadas com vários agentes de acoplamento, tais como o GPS, o MGPS, e o BTSE, usando a técnica de EIS, e encontraram que o MGPS exibiu a melhor resistência comparada com os demais agentes.

Já Franquet et al. (2001; 2003a; 2003b; 2003c) têm usado diversas técnicas de caracterização microestrutural e eletroquímica, como: EIS, IRSE, FTIR-RA, SEM, AES, e TEM para estudar os efeitos da concentração e tempo de cura da solução de silano na estrutura e homogeneidade das camadas de organosilano sobre o Al, tendo estes artigos já sido discutidos anteriormente em outras seções desta revisão.

A adsorção do BTSE e do γ -APS em amostras da liga Al 2024-T3 foi estudada por Susac et al. (2003) usando SEM-EDS. Eles mostraram que a espessura e a cobertura da camada de BTSE formada em uma amostra polida mecanicamente foram fortemente afetadas pela distribuição das partículas intermetálicas na superfície da liga. Já a adsorção do silano γ -APS é diferente, e as camadas se apresentaram com espessura relativamente uniforme em áreas maiores da amostra polida. De acordo com os autores a ligação do hidrogênio através dos grupos amino ajuda provavelmente à distribuição neste caso.

Teo et al. (2004) estudaram a adesão de camadas de BTSE em superfícies de Al de alta pureza previamente pré-tratadas com produtos industriais por diferentes intervalos de tempo. Os autores empregaram diversas técnicas de caracterização superficial para avaliar a camada obtida tais como SIMS, XPS e SEM. Os resultados, com pré-tratamento industrial entre 10-25 minutos, identificaram a formação otimizada da ligação Al-O-Si na superfície do Al, enquanto para tempos menores (5 minutos) ou maiores (25-90 minutos) de pré-tratamento mostraram uma menor relação $\text{AlOSi}^+/\text{Al}_2\text{O}^+$ o que indicou uma fraca ligação Al-O-Si. Eles também compararam a força total da adesão do silano na superfície do substrato, para diferentes tempos de pré-tratamento, por medidas das intensidades do pico atribuído ao Si antes e depois de tratamento com banho de ultra-som, encontrando que o sinal de Si permanece constante para as amostras com tempos de pré-tratamento de 10 a 60 minutos.

Cabral et al. (2005a) fizeram um estudo comparativo com três soluções com diferentes de silanos: BTESPT, BTSE e γ -MPS, todos aplicados sobre uma liga de Al 2024-T3. A caracterização analítica das camadas de silano foi realizada por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e XPS. Todos os revestimentos apresentaram um bom desempenho contra a corrosão devido à diminuição da velocidade de corrosão pela presença do filme de silano e/ou pelo efeito barreira, que melhora a proteção fornecida pelo filme de óxido natural. Os autores compararam os silanos estudados, usando EIS e curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,1N, todas as camadas forneceram uma proteção efetiva. Porém, para o sistema tratado com BTESPT a resistência a transferência de cargas foi maior em uma ordem de magnitude que as camadas de BTSE e MPS.

Cabra et al. (2005b) estudaram o comportamento de corrosão da liga Al 2024-T3 pré-tratada com silano BTESPT. Simultaneamente, o trabalho investiga a influência das partículas intermetálicas ricas em Cu na formação da camada de silano. Os resultados mostraram que o cobre presente nos intermetálicos tem um papel importante na formação da película, provavelmente devido à afinidade elevada entre o cobre e o enxofre do silano. Através de

resultados de EIS os autores mostraram também que, para curtos períodos de ensaio em solução de NaCl 0,1N, a camada de silano fornece uma maior proteção ao substrato que aquela conferida pelos tratamentos a base de cromo.

Kim et al. (2005, 2007) estudaram, utilizando SIMS, XPS e SEM, a adsorção do BTSE e do γ -GPS nas diferentes regiões microestruturais da superfície da liga de Al 7075-T6, especificamente na matriz e nos dois tipos principais de intermetálicos. Os resultados apresentados mostraram que a adsorção foi afetada por mudanças no pH da solução do γ -GPS. Foi verificado que enquanto o BTSE, no seu pH natural de 4,3, se adsorve em todas as micro regiões da superfície da liga, o γ -GPS, em seu pH natural de 5,7, foi na maior parte ineficaz. Entretanto a adsorção do γ -GPS em todas as micro regiões foi tornada possível, após ajuste do pH da solução para um valor mais baixo (3,2). Medidas de TOF-SIMS indicaram que as ligações covalentes Me-O-Si ocorreram nas diferentes micro-regiões da superfície da liga em toda a interface do silano formado, com a ligação Al-O-Si sendo predominante em cada caso.

2.4.3 Camadas de silanos modificadas

Com o objetivo de aumentar a proteção contra corrosão conferida pelos silanos e torná-los mais competitivos em relação aos cromatos, os filmes têm sido modificados pela adição de componentes que, em princípio, tenham a possibilidade de melhorar suas características protetoras. As três principais vertentes desta nova tendência são:

1. Introdução de nanopartículas que possam melhorar propriedades mecânicas e propriedades barreiras;
2. Adição de inibidores de corrosão que possam ser liberados progressivamente quando o metal revestido estiver em serviço, regenerando a camada em seus pontos defeituosos;
3. Adição de substâncias que possam aumentar o grau de reticulação.

Entre os resultados mais promissores obtidos até o presente estão aqueles em que os filmes de silano foram modificados com nanopartículas (PALANIVEL et al., 2003; MONTEMOR et al., 2006; SUEGAMA et al., 2006), ou então com inibidores de corrosão, como por exemplo, benzotriazol, tolitriazol (PALANIVEL et al., 2005) e sais de terras raras (FERREIRA et al., 2004; ARAMAKI, 2003a), em específico sais de cério(III)

(PALANIVEL, 2005; CABRAL et al., 2006; TRABELSI et al., 2005b; TRABELSI et al., 2006, 2007; MONTEMOR et al., 2006c; ZUCCHI et al., 2006; MONTEMOR; FERREIRA 2007a, 2007b; SUEGAMA et al., 2007) dando origem ao que se denomina de camadas de silano modificadas ou estruturadas.

Além da eficiência na proteção contra a corrosão, outra propriedade que as camadas protetoras devem apresentar é resistência mecânica. Em uso, os filmes aplicados sobre metais devem ser capazes de resistir a danos mecânicos causados por impacto, risco e desgaste. Uma das formas que os pesquisadores têm investigado para melhorar essas propriedades tem sido através da incorporação de nanopartículas aos filmes. Este tipo de incorporação já tem sido utilizado em sistemas de pinturas onde as propriedades mecânicas são incrementadas pela adição de partículas como carga, pigmentos e extensores (MURAKAMI et al., 2003). No caso dos filmes de silano, tem sido verificado também que a introdução destas partículas na estrutura do filme também melhora sua resistência à corrosão (PALANIVEL et al., 2003; MONTEMOR et al., 2006a). Um estudo preliminar neste sentido foi realizado por Palanivel et al., (2003) com a liga AA5005 tratada com silanos (bis-amino silano e viniltrialcoxissilano) contendo uma pequena quantidade de nanopartículas de alumina. Os resultados obtidos, durante 336 horas de ensaio na câmara de névoa salina, mostraram uma boa proteção contra a corrosão oferecida pelo filme nano estruturado.

2.4.3.1 Adição de nanopartículas de sílica

Utilizando polarização potenciodinâmica e EIS, em solução de NaCl 0,6 M, Palavani et al. (2003) verificaram que um filme de bis-sulfo silano com nanopartículas de sílica tende a melhorar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do filme. Entretanto os autores verificaram que o efeito positivo das partículas sobre as propriedades do filme ocorre até um determinado limite de concentração (50 ppm), que, quando ultrapassado, tende a degradar o filme. De acordo com os autores, a concentração de sílica indicada para filmes de bis-sulfo silano sobre Al 2024-T3 parece estar entre 5-15 ppm. Nestas condições, foi observado que a proteção contra a corrosão oferecida pelo filme nano-estruturado é comparável à conferida por uma camada de cromatos. Entretanto, esta melhora diminui quando se coloca excesso de sílica no filme (>15 ppm de sílica na solução). Segundo o relatado, quando um excesso de partículas é adicionado ao filme, uma delaminação prematura do filme ocorre como resultado

da fraca adesão causada pelo aumento de porosidade e/ou tensão no filme devido à grande quantidade de nanopartículas de sílica. Porém, neste trabalho, os autores utilizaram partículas com diâmetro médio de 1 μm , o que, a nosso ver, pode limitar muito a dispersão das mesmas no interior do filme, favorecendo aglomerações e delaminação prematura. Neste mesmo artigo é proposto que a ação das nanopartículas de sílica é no sentido de passivar o substrato de Al nos locais onde ocorrem reações catódicas.

Liu et al. (2006) através de testes de EIS em solução de NaCl 3,5% (peso) e caracterização por SEM e SIMS verificaram que a adição de nanopartículas de SiO_2 a um filme de dodeciltrimetóxisilano (DTMS), eletrodepositado sobre Al também apresenta efeitos benéficos até uma concentração crítica de sílica ($\leq 70 \mu\text{g/L}$). Os resultados obtidos nesse trabalho foram principalmente focalizados no papel das nanopartículas sobre as propriedades de barreira do filme, e pouco foi discutido a respeito do papel das nanopartículas nos processos eletroquímicos. Foram observadas por SEM maiores espessuras das camadas de silano DTMS quando adicionadas as nanopartículas de sílica, as quais se encontravam distribuídas continuamente realçando as propriedades protetoras.

Palanivel et al. (2003a) obtiveram espectros de FTIR-RA de filmes de bis-sulfo silano depositados sobre a liga Al 2024-T3 sem e com incorporação de 10 ou 50 ppm de sílica. Nos espectros foi verificada a presença de uma banda em 3300 cm^{-1} , associada à presença do estiramento das ligações Si-OH, que era mais intensa para a amostra com 50 ppm de sílica quando comparada aos espectros das amostras com 10 ppm e sem sílica, sugerindo um maior número de grupos silanóis hidrofílicos. De acordo com a interpretação dos autores, o excesso de sílica na solução de silano aumenta a quantidade de sílica na camada, o que pode impedir a hidrólise completa do silano, levando a uma menor reticulação da mesma. Por sua vez, as ligações Si-O-Si apresentam bandas características em 1142 e 1122 cm^{-1} , cujos picos foram mais intensos para a amostra tratada com 10 ppm de sílica em comparação com as demais condições, indicando que o mesmo apresenta uma melhor estrutura de ligações cruzadas, que deve resultar em maior resistência à corrosão.

Montemor et al. (2006a) também verificaram, por técnicas de caracterização analíticas (XPS, AES, AFM) e eletroquímicas (SVET, EIS e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0.03%), um aumento da resistência à corrosão do aço galvanizado pré-tratadas com bis-sulfo silano modificado com partículas de SiO_2 ($2 \mu\text{m}$ e 50 ppm). Neste trabalho, foi verificado que a presença da sílica no filme de silano aumentou a impedância dos substratos pré-tratados quando comparados com os filmes sem adição de sílica. Os autores mostraram,

por AFM e AES, que a adição das partículas melhora a proteção contra a corrosão devido à formação de uma película mais espessa de silano e/ou aumento das propriedades de barreira fornecida pela camada interna do filme de silano.

Suegama et al. (2007a) investigaram o efeito da adição de nanopartículas de SiO₂ sobre as propriedades e sobre a resistência à corrosão de um filme de bis-(trimetoxisililpropil) amina (BTSPA) aplicado sobre aço carbono. Em concordância com os demais trabalhos publicados na literatura, os autores também verificaram que existe uma concentração ótima de nanopartículas que propicia um aumento das propriedades do filme, que foi determinada como sendo entre 200 e 300 ppm. Para estas condições os autores verificaram, por medidas de ângulo de contato, um aumento da hidrofobicidade do filme e a formação de uma camada mais uniforme, esta última por AFM. Em concordância, os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram uma melhora do desempenho do material modificado com estas quantidades de partículas. Os resultados obtidos mostraram que a introdução de uma quantidade de sílica superior à recomendada provoca uma piora nas propriedades do filme, tornando-o, inclusive, inferior aos filmes não modificados.

2.4.3.2 Modificação com terras raras

Em trabalho pioneiro desenvolvido sobre a modificação de filmes de silano, Aramaki (2002a) demonstrou, por ensaios de XPS e EPMA, que filmes de BTSE quando dopados com nitrato de cério e silicato de sódio conseguiam regenerar os defeitos em substratos de zinco. A partir deste trabalho, vários outros foram desenvolvidos onde o efeito da adição de sais de terras raras sobre as propriedades de filmes de silano foi investigado.

De acordo com diversos autores (FERREIRA et al., 2004; TRABELSI et al., 2005b) a escolha do tipo de inibidor a ser adicionado a um filme de silano depende de fatores tais como: solubilidade do inibidor, permeabilidade do revestimento de silano, e a compatibilidade do inibidor com o meio e o substrato. O interesse na adição de sais de terras raras como o nitrato de cério (IV) ao filme de silano reside nos seguintes fatos: apresenta a característica de ser um forte agente oxidante que promove a polimerização redox, podendo fornecer um filme mais bem reticulados, além do mais pode liberar íons de cério (III), que são conhecidos como inibidores de corrosão podendo promover a auto-regeneração (*self healing*) da camada de silano (TRABELSI et al., 2005b; PALANIVEL 2005; MONTEMOR, 2007a). Uma das idéias

principais por trás desta modificação é produzir um revestimento de silano “inteligente” (*smart coating*) que liberaria íons de Ce para atuar nas regiões defeituosas do revestimento.

Ferreira et al. (2004) estudaram o efeito da adição de terras raras (La e Ce) ao bis-[trietoxisililpropil]tetrasulfeto (BTESPT) aplicado sobre aço galvanizado, e compararam os resultados com a proteção produzida por um tratamento de cromatização. Os autores realizaram testes eletroquímicos (EIS e curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,05N) e analíticos de XPS e AES. Os melhores resultados eletroquímicos foram obtidos para a amostra revestida com La + silano após 1 hora de imersão na solução eletrolítica, que apresentaram impedância ligeiramente mais elevada que as camadas de cromato. Por outro lado, os revestimentos de Ce + silano e silano puro apresentaram resistência à corrosão um pouco menores que as obtidas para o tratamento com Cr utilizado como referência. Após 24 h de imersão no eletrólito teste, a camada de cromato apresentou valor de impedância ligeiramente superior às demais camadas estudadas. Durante este período de imersão (24 h) os substratos tratados com Ce + silano e com o silano apresentaram uma nova constante de tempo no diagrama de Bode, em frequências intermediárias, que foi relacionada à formação de uma nova fase entre a camada externa de silano e o óxido do substrato (Si-O-M). Uma vez que o BTESPT tem quatro átomos de enxofre, e por isso, boa afinidade com o zinco, os autores sugerem que alguns sulfetos também podem estar presentes na interface silano/Zn. De acordo com o apresentado, a presença de átomos de enxofre na molécula de silano aparenta ser importante para o processo, e é sugerido que a camada interna rica em enxofre e terras raras ou hidróxidos/óxidos de zinco junto com Si contribui para melhorar a resistência à corrosão do filme de silano.

Palanivel et al. (2005) investigaram o mecanismo de formação e as propriedades anticorrosivas de diferentes silanos (BTSEPT, BTSPA e VTAS) com adição dos inibidores orgânicos (benzotriazol e tolitriazol) e inorgânico (nitrato de cério) sobre a superfície da liga de Al 2024-T3 por técnicas eletroquímicas, SEM e TOF-SIMS. Os resultados indicaram que os filmes de silano com a adição de inibidores fornecem uma maior resistência contra a corrosão da liga Al 2024-T3 e que, por sua vez, os inibidores de cério mostraram propriedades de auto-regeneração dos defeitos.

Trabelsi et al. (2005b) mostraram que o nitrato de cério melhora a resistência à corrosão de filmes de BTESPT formados sobre a superfície do aço galvanizado, e que os resultados são dependentes da concentração do dopante. Os autores introduziram um defeito artificial em amostras protegidas com o filme com e sem dopante e, empregando a técnica de

SVET, mostraram que antes da introdução do defeito, as amostras protegidas com BTESPT não dopado apresentavam certa atividade anódica o que não era verificado para as amostras dopadas. Por outro lado, por SVET, foi verificado que a atividade anódica na região do defeito na amostra dopada não aumentou durante 48 horas, ao contrário da amostra não dopada. É discutido que, para o filme dopado, a atividade anódica na região defeituosa desaparece devido à precipitação de óxidos/hidróxidos de Ce nas regiões catódicas e em volta das mesmas. Já a investigação por XPS mostrou que o Ce não se localiza na região mais externa da camada de silano, assim durante os primeiros estágios da imersão o sinal do Ce não foi detectado na superfície da amostra dopada, porém, após três dias de ensaio, um sinal fraco de Ce^{3+} e Ce^{4+} foi detectado. Os resultados por EIS, em solução de NaCl 0,005M, sugeriram que a melhor concentração de nitrato de cério usada é de 1×10^{-3} M. Concentrações mais elevadas ou mais baixas diminuem a resistência da camada e aumentam sua capacitância, conduzindo a um efeito negativo nas propriedades de barreira do revestimento.

Recentemente, Cabral et al. (2006), usando EIS, SVET e AFM, compararam os resultados obtidos com revestimentos de BTESPT dopados e não dopados com nitrato de cério em substrato de Al 2024-T3. Os ensaios de EIS em solução de NaCl 0,1M mostraram um aumento importante das resistências na presença do dopante: tendência observada tanto para a resistência interfacial como para a resistência de transferência de carga. Além disso, nenhum sinal de corrosão do substrato foi visível após 8 dias da imersão da liga pré-tratada com BTESPT e dopada com Ce. Para o filme não dopado, os autores avaliaram por SVET o efeito do Ce, adicionando duas gotas de nitrato de cério à solução de cloreto, após a introdução de um defeito artificial no revestimento, verificando que a atividade anódica diminui fortemente após a adição do inibidor. Os autores também obtiveram imagens de AFM da superfície do filme dopado com 10^{-3} M $Ce(NO_3)_3$ antes e depois da imersão na solução de NaCl 0,05M. Antes da imersão, o revestimento formado apresenta uma estrutura tipo óxido com algumas partículas e poros na camada. Após uma semana de imersão, as imagens AFM revelaram que a camada exterior é descolada, mudando a morfologia da superfície externa, sendo também observada a formação de micro-bolhas. Já a imagem por AFM da amostra não dopada, sem imersão no meio agressivo, mostrou claramente uma camada mais fina, heterogênea e porosa. A partir dos resultados por AFM os autores sugerem que os íons Ce levam à formação de uma camada com maior espessura, provavelmente devido à influência do Ce no processo de polimerização do silano, ajudando a entender a razão pela qual as

camadas não dopadas apresentam resistência menor em comparação com as camadas dopadas.

Trabelsi et al. (2006; 2007) estudaram as propriedades barreira do BTESPT dopado com nitrato de cério ou de zircônio em solução de NaCl 0,005M. Os autores mostraram, por EIS, que, para o substrato de aço galvanizado, os revestimentos dopados com pequenas quantidades de nitrato de cério ou de zircônio são muito mais protetores que os pré-tratamentos baseados em soluções não-modificadas de silano, possuindo impedância cerca de duas ordens de grandeza maior. Através de ajustes dos resultados experimentais com circuitos equivalentes foi verificado que a presença do dopante diminui a capacitância e aumenta a resistência dos revestimentos, efeitos que, segundo os autores, ocorrem devido à redução da porosidade, baixa condutividade e ao aumento da espessura dos revestimentos. A partir dos resultados obtidos foi verificado que os efeitos benéficos do Ce são mais importantes do que aqueles do Zr. Por XPS foi constatado que nem o Ce nem o Zr podiam ser detectados na superfície da camada de silano antes da imersão no meio agressivo, sugerindo que a quantidade é demasiado baixa para ser detectada, resultado confirmado por SIMS. Porém, após aproximadamente 5 dias de imersão, o XPS detectou apenas a presença de Ce (III) e Ce (IV), sugerindo que os cátions estão presentes na camada mais interna do filme de silano, o que poderia explicar a melhor proteção oferecida pelas camadas modificadas com Ce, e propiciando efeitos de auto-reparação. Por sua vez, para o Zr, os autores sugeriram que os íons são liberados para a solução durante a imersão, o que faz com que o revestimento perca mais rapidamente suas propriedades protetoras.

Montemor et al. (2006c) investigaram, utilizando EIS e AFM, os efeitos da dopagem sobre as características e propriedades anticorrosivas de filmes de silano formados com adições de nitrato de cério ou de lantânio às soluções de hidrólise. Ensaio de EIS em solução de NaCl 0,5M mostraram que os filmes de BTESPT e de BTSE dopados com Ce apresentam valores de impedância duas ordens de magnitude acima dos filmes não dopados, e que também foram superiores aos filmes com La. O estudo por AFM dos filmes recém preparados mostrou que os mesmos apresentam estruturas similares, sendo bem uniformes. Porém uma observação mais detalhada revelou que o filme dopado com Ce é mais organizado, tendo características nanoestruturadas. Por outro lado as imagens AFM dos filmes modificados, após exposição a uma solução de NaCl diluído, mostraram que o filme com melhores características protetoras foi o de BTESPT-Ce e o de piores características o BTSE-La. Após uma semana de ensaio o filme de BTESPT-Ce ainda apresentava-se uniforme, porém

mostrava algumas bolhas. Já o filme de BTSE-La mostrou áreas não cobertas, onde o filme havia desaparecido.

A fim de avaliar o papel de nanopartículas na resistência e capacitância de filmes de silano modificados, Montemor e Ferreira (2007a) investigaram, em solução de NaCl 0,005M, o comportamento eletroquímico de substratos de aço galvanizado pré-tratados com soluções de BTESPT modificadas com 250 ppm de nanopartículas de SiO₂ ou CeO₂ ativados com íons cério, Ce(NO₃)₃, por EIS e curvas de polarização potenciodinâmica,. A capacidade das nanopartículas ativadas por Ce para mitigar a atividade corrosiva em micro escala, foi estudada por SVET em amostras com defeitos artificiais (riscos). Os mapas de SVET obtidos nos sistemas dopados só com o SiO₂ mostram uma atividade anódica sobre o risco, que aumenta rapidamente, enquanto o restante da superfície tem comportamento catódico. A adição de Ce às nanopartículas de SiO₂ conduziu à diminuição das correntes anódicas, e nenhuma mudança significativa nas dimensões da área anódica foi observada durante 6 horas de imersão. Para ambas as amostras, os valores das correntes anódicas medidos sobre o risco foram mantidos aproximadamente constantes durante 24 h. Entretanto, após este período, as dimensões da área riscada aumentou devido à delaminação da camada de silano, e a camada sem Ce foi completamente danificada. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a presença das nanopartículas reforça as propriedades de barreira dos filmes de silano, e que um efeito sinérgico parece ser criado entre as nanopartículas ativadas e os íons Ce, reduzindo a atividade de corrosão. A adição das nanopartículas de CeO₂ foi mais eficaz do que a adição dos nanopartículas de SiO₂. Este comportamento pode ser explicado provavelmente devido a sua estabilidade sobre uma ampla faixa de pH e a habilidade para complexar outras espécies, contribuindo para a estabilização da camada passiva.

Em outro trabalho Montemor e Ferreira (2007b) investigaram o comportamento protetor de pré-tratamentos com BTESPT modificado, na liga de Mg AZ31. A solução de silano foi modificada pela adição de nitrato de Ce ou de nitrato de La a fim de introduzir propriedades de inibição da corrosão no filme de silano. O comportamento de corrosão foi estudado durante imersão em solução de NaCl 0,005M, usando EIS e SVET. Os ensaios eletroquímicos mostraram que a presença de íons Ce ou La melhora o comportamento protetor do filme. Os ensaios de SVET evidenciaram que a presença de cério no filme de silano leva a uma redução importante da atividade de corrosão.

2.4.3.2.1 Auto-regeneração do Ce quando adicionado às camadas de silano

Como já destacado anteriormente, camadas de silano não oferecem proteção ativa contra a corrosão, funcionando apenas como uma barreira que impede o acesso das espécies agressivas até a superfície do metal. Na expectativa de desenvolver sistemas com capacidade de auto-regeneração para os filmes de silano, Van Ooij et al. (2002), realizaram estudos com a finalidade de testar as propriedades de auto-regeneração do Ce adicionado a uma camada de BTESPT aplicada sobre a liga Al 2024-T3. Os corpos de prova revestidos com silano com e sem Ce foram riscados e expostos durante 7 dias a uma solução do NaCl de 0,6 M (pH 6.5), o comportamento de corrosão dos diferentes sistemas foi observado após o tempo de imersão. Os resultados apresentados mostraram sinais de corrosão na linha riscada para a amostra sem adição de Ce, já para a amostra com camada de silano dopada não apareciam sinais evidentes de corrosão na superfície inteira, sendo o sistema muito protetor, sugerindo um efeito de auto-regeneração satisfatório.

Trabelsi et al. (2005b) investigaram o mecanismo de auto-regeneração das camadas de silano através de um defeito artificial, feito 24 horas após a imersão em NaCl 0,005M de amostras de aço galvanizado pré-tratadas com BTESPT dopado com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-3}$ M. Os resultados mostraram que após a introdução do defeito a impedância do sistema diminuiu de uma ordem de grandeza em relação à condição sem defeito. Porém, a impedância manteve-se constante por mais 12 horas de ensaio, mostrando que o processo corrosivo não progrediu. Este valor de impedância final era duas ordens de magnitude superior ao encontrado para a amostra não revestida com silano e com defeito. A partir destes resultados foi concluído que o Ce impede o prosseguimento do processo corrosivo.

Palanivel et al. (2005) efetuaram ensaios num arranjo de célula riscada (*Scratch cell arrangement*), que consiste em colocar uma amostra da liga Al 2024-T3 sem camada do lado oposto da mesma liga com camada de silano, vinil triacetoxi silano VTAS, com e sem dopagem de Ce. Os resultados foram avaliados por TOF-SIMS e curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,5M. após 24, 48 e 96 h de imersão. Os resultados das curvas de polarização para a amostra sem camada colocada junto à amostra com camada dopada com Ce, indicaram diminuição na corrente catódica com o tempo de exposição, obtendo uma notável diminuição na taxa de corrosão (icorr), este efeito não foi verificado para as amostras sem camada em conjunto com a amostra com camada de silano sem dopagem com Ce. A partir destes resultados foi concluído que os íons Ce da camada de silano

migram lentamente, e são depositados na amostra sem camada colocada acima dele. Os autores concluem então que as camadas de silano agem como um reservatório do inibidor e os libera na solução, onde migram para as áreas danificadas e protegem o metal contra o prosseguimento da corrosão. Os resultados por TOF-SIMS mostraram a presença de íons Ce e de óxido de Ce.

O mecanismo de auto-regeneração, em NaCl 0,5 M, de um filme de BTSE modificado com nitrato de cério e sílica, e aplicado sobre o substrato de zinco, foi discutido por Aramaki (2002a) usando curvas de polarização, XPS e EPMA. Por meio dos resultados analíticos o autor mostrou que um filme passivo composto por $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnSi_2O_5 e sal ou complexo de $\text{Ce}^{3+}/\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ pode reparar as áreas danificadas. O trabalho conclui que a precipitação de compostos de silicato nos defeitos do revestimento impede a corrosão por pites. As curvas de polarização para o zinco com camada mostraram que as propriedades de auto-regeneração suprimem marcadamente os processos catódicos e anódicos devido à proteção das áreas danificadas pela formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Em uma série de trabalhos recentes Montemor e colaboradores investigaram a microestrutura e a proteção contra a corrosão proporcionada por camadas de silano dopadas com sais de terras raras aplicados sobre diferentes substratos metálicos, particularmente no aço galvanizado (CABRAL et al., 2006; TRABELSI et al., 2006) e no Al 2024-T3 (CABRAL et al., 2006). Os autores verificaram que o procedimento de dopagem aumentou substancialmente a impedância das amostras quando comparado com as não dopadas. Entretanto, esta característica era mais relevante para as camadas dopadas com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, ao qual os autores atribuíram propriedades de auto-regeneração (TRABELSI et al., 2005b; TRABELSI et al., 2006; TRABELSI et al., 2007; CABRAL et al., 2006). As principais evidências de auto-regeneração foram obtidas com auxílio da técnica de eletrodo vibratório de varredura (*Scanning Vibrating Electrode Technique –SVET*).

Cabral et al. (2006) investigaram, por medidas de SVET em solução de NaCl 0,1M, as propriedades de auto-regeneração de uma camada de BTESPT dopada com Ce. Por meio desta técnica os autores revelaram o fluxo local de cátions e ânions ao longo da superfície. Resultados após 24 h de imersão mostraram correntes muito baixas, sugerindo que a atividade da superfície, tanto da amostra dopada como não dopada, é muito reduzida. Neste tempo, um defeito artificial foi introduzido na superfície com a finalidade de acelerar a corrosão, e para avaliar o comportamento contra a corrosão dos íons Ce. Após 24 h da formação do defeito, os mapas de SVET mostraram atividade anódica para as camadas de silano não dopadas, sendo a

camada destruída após a formação do defeito, já para a camada dopada uma atividade anódica insignificante foi observada durante os primeiros instantes após a criação do defeito, e depois de 24 h a atividade superficial diminui. Os autores sugeriram que, com o aumento do tempo de imersão, a destruição local da camada de silano conduz ao contato da solução com o substrato metálico e pares galvânicos locais aparecem na área do defeito, os íons Ce aprisionados na camada de silano podem ser liberado nas áreas corroídas, conduzindo à precipitação do hidróxido/óxido sobre as partículas intermetálicas catódicas devido ao aumento do pH. Os precipitados de hidróxido/óxido obstruem os sítios catódicos, suprimindo a atividade de corrosão no defeito.

Trabelsi et al. (2005b) estudaram, por SVET, as propriedades de auto-regeneração e de inibição de íons Ce adicionados a uma camada de BTESPT aplicada sobre aço galvanizado. Os resultados para as amostras dopadas, após um dia de imersão em solução de NaCl 0,005M, mostram uma redução na taxa de corrosão do substrato em comparação com a amostra com camada não dopada. Defeitos foram introduzidos nas camadas. Para a camada dopada foi verificado o desenvolvimento de atividade anódica logo após a introdução do defeito, porém, após 48 horas, houve diminuição das atividades anódica e catódica, sugerindo que as reações de corrosão são fortemente reduzidas. Para estas amostras, os autores verificaram que os sítios catódicos pareciam se mover em torno do defeito. Tendo em vista as evidências experimentais, os autores supuseram que os íons Ce presentes na camada de silano podem ser liberados na vizinhança do defeito, precipitando como hidróxido e/ou óxido de Ce nos sítios catódicos, em consequência do aumento do pH. Resultados analíticos de XPS mostraram que o Ce não está presente na camada externa, estando, provavelmente, localizados nas camadas intermediárias. Depois de três dias de imersão, a camada formada sobre a superfície incorpora uma mistura de óxido e/ou hidróxido Ce^{+3} e Ce^{+4} .

Em outro trabalho Trabelsi et al. (2007) estudaram, usando SVET, o comportamento eletroquímico e as propriedades de auto-regeneração de camadas de BTESPT dopadas com nitrato de Ce e Zr, depositadas sobre aço galvanizado, durante imersão em solução de NaCl 0,005M. Para acelerar os processos de corrosão e avaliar o papel dos dopantes sobre a taxa de corrosão do substrato, os autores fizeram um defeito artificial sobre a amostra com a camada de silano dopada ou não. Os resultados mostraram que a atividade anódica é reduzida especialmente para as camadas dopadas com Ce, evidenciando boas propriedades barreira. Após dois dias de imersão, os resultados de SVET mostraram que as camadas de silano não dopadas e camadas dopadas com Zr ainda revelam atividade anódica sobre o defeito, por

outro lado nenhuma atividade anódica foi observada na camada dopada com Ce, o que foi explicado pelas propriedades de auto-regeneração das camadas dopadas com estes íons.

2.4.3.2.2 Possibilidade do Ce contribuir para a reticulação da camada de silanos

Diversos autores têm proposto que a presença de íons Ce na camada de silano pode resultar em uma melhor reticulação. GARCIA-HERAS et al. (2004) sugeriram que esta poderia ser a explicação para o melhor comportamento contra a corrosão de camadas de sol-gel que continham diferentes quantidades de nitrato de cério. O mesmo argumento foi utilizado por Cabral et al. (2006) para explicar a formação de camadas mais uniformes e mais espessas de BTESPT dopado com Ce para a proteção da liga Al 2024-T3, quando observadas por AFM. Um possível efeito catalítico dos íons Ce sobre a reticulação da camada de silano também foi utilizado como argumento por Montemor et al. (MONTEMOR et al. 2006b) para explicar o aumento da proteção contra a corrosão verificada para amostras de aço galvanizado revestidas com camadas de BTESPT dopadas com Ce quando comparadas com as não dopadas.

Garcia-Heras et al. (2004) investigaram o efeito da introdução de íons Ce na rede dos silanos γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAP) e tetrametoxisilano (TMOS) sobre o zinco puro. Para este estudo foram empregadas as técnicas de absorção UV-VIS, SEM, DTA-TGE, FTIR e EIS. Os resultados mostraram claramente uma proteção contra a corrosão pela incorporação dos íons Ce. As curvas de TGA mostram perdas de peso entre 200 °C e 350 °C, o que pode ser atribuído à liberação da matéria orgânica. O efeito da concentração de Ce foi avaliado a partir dos resultados de EIS em solução de NaCl 0,6M, em função do tempo de imersão. Os autores sugerem que os íons Ce podem substituir o H⁺ nos grupos silanóis durante a polimerização do revestimento, para satisfazer a eletroneutralidade da rede, reduzindo a porosidade e a condutividade do revestimento. É relatado que há uma concentração crítica de Ce³⁺ (na escala 0.2-0.6 wt%), acima da qual pode ocorrer a introdução de defeitos na interface da camada, podendo originar retenção de água, evidenciando que o Ce pode precipitar nas camadas mais internas de silano. De acordo com os autores, o desempenho contra a corrosão dos íons Ce³⁺ aprisionados na rede híbrida do sol-gel ocorre por meio do efeito inibidor e do mecanismo de auto-reparação, provavelmente com a precipitação Ce(OH)₃.

A literatura reporta que, na presença de oxigênio, os íons de Ce^{3+} (Yu et al., 2006) podem ser convertidos em Ce^{4+} em solução. Esta possibilidade de reação foi utilizada por Montemor e Ferreira (MONTEMOR; FERREIRA, 2007b), para sugerir uma possível incorporação de íons Ce^{4+} na rede de silano, substituindo alguns dos átomos de Si, levando à formação de uma rede modificada de Si-O-Ce sobre a liga de Mg AZ31, o que acarretaria na melhor resistência à corrosão da camada modificada. Neste trabalho os autores usaram EIS e SVET em solução de NaCl 0,005M. Os resultados eletroquímicos mostraram que a presença do Ce melhora as propriedades barreira da camada de silano, diminuindo a taxa de corrosão do substrato metálico em comparação com a amostra não dopada. Ensaio de SVET evidenciaram que a presença de Ce tem um papel muito importante para a redução da atividade anódica e catódica quando os defeitos foram formados na camada de silano, inibindo a corrosão nas áreas danificadas. A presença de Ce^{4+} e Ce^{3+} na camada de silano BTESPT havia sido confirmada, em trabalho anterior (TRABELSI et al., 2005b), por medidas de XPS sobre o aço galvanizado dopado com alta concentração Ce (1×10^{-2} M). O esquema representativo desta camada encontra-se apresentado na Figura 2.4. Esta suposição está de acordo com o mecanismo proposto por Garcia-Heras et al. (2004), discutido no parágrafo anterior.

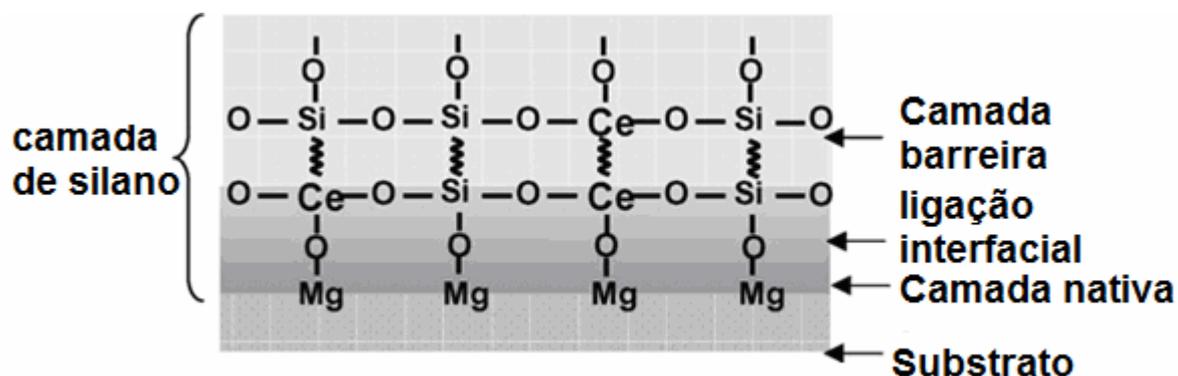


Figura 2.4 - Esquema representativo para a incorporação do Ce no filme de silano (MONTEMOR; FERREIRA, 2007b)

Montemor et al. (2006c) investigaram o comportamento eletroquímico do aço galvanizado com camadas de BTESPT e BTSE dopadas com nitrato de Ce ou La, este artigo já foi discutido anteriormente, entretanto, no que diz respeito ao presente item, os autores sugerem que a adição de Ce tem a capacidade de realizar uma polimerização redox, que pode aumentar a resistência contra a corrosão de filmes de silano, provavelmente devido a uma

formação complexa com o silanol. Adicionalmente, os íons de Ce^{4+} acelerariam a reticulação de grupos do silanol por uma formação de radical livre (MONTEMOR et al., 2006c). Entretanto deve-se frisar que nenhum resultado de técnica analítica que confirmasse estas hipóteses foi apresentado.

Na química orgânica, diversos compostos de Ce^{4+} são utilizados para a oxidação de compostos orgânicos (SARAC, 1999; YAGCI; ILDIS, 2005). Suegama et al. (2007) investigaram o efeito da adição de nitrato de cério (IV) e amônio (CAN) sobre as propriedades anticorrosivas de um filme de BTSE aplicado sobre aço carbono. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram uma nítida melhora da resposta do filme modificado. Por outro lado, a caracterização morfológica e estrutural dos filmes formados indicou maior hidrofobicidade (ângulo de contato), maior uniformidade (AFM) e maior grau de reticulação para os filmes modificados. Os autores propuseram um mecanismo para a formação do filme na presença do catalisador (Ce^{4+}), via formação de radicais ativos, que incluiria a incorporação de moléculas de etanol na cadeia de silano, bem como a produção de íons Ce^{3+} . Os autores sugeriram que a presença deste último íon incorporado à cadeia de silano poderia conferir características de auto-regeneração ao filme modificado.

2.5 Proteção de metais contra a corrosão com sistemas em bi-camada

A necessidade de encontrar um substituto a altura para os pré-tratamentos de superfície à base de cromato tem levado os pesquisadores a associarem diferentes tratamentos dando origem a sistemas em multicamadas. Estudos empregando sistemas em bi-camada foram pesquisados por Xingwen et al. (2000; 2001) e Zhang et al. 2002 com camadas de conversão de Ce, obtidas a partir de tratamentos químicos em duas soluções com composições distintas. Xingwen et al. (2000; 2001) produziram uma bi-camada através da imersão sucessiva de uma liga Al 2024 em soluções de $Ce(NO_3)_3$ e de $Ce(CO_3)_2$. Ambos os banhos foram acelerados com H_2O_2 , acidificados com H_3BO_3 , e o tempo de imersão da amostra em cada uma das soluções foi de 2 horas. Por EIS os autores observaram uma sensível melhora do comportamento anticorrosivo do sistema em bi-camada, caracterizado por uma impedância cerca de uma ordem de grandeza maior quando comparadas aos mesmos sistemas em monocamada.

Zhang et al. (2002) publicaram resultados sobre a obtenção de bi-camadas de conversão de Ce sobre ligas Al-Zn-Mg-Cu por imersão sucessiva da liga em uma solução alcalina contendo sal de Ce (III), seguida da imersão em outra solução alcalina contendo um sal de Ce(IV), tratamento este denominado pelos autores como ZW. De acordo com os autores, o procedimento dá origem a uma camada de conversão, com estrutura “duplex”, com aproximadamente 40 μm de espessura. Os resultados dos testes de corrosão em solução de NaCl 3,5%, mostraram uma grande elevação do E_{corr} em relação à amostra não revestida, e também em relação a outra amostra da liga com camada de conversão de cromo. Os resultados dos testes eletroquímicos, curvas de polarização, mostraram corrente passiva da ordem de 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ até potenciais tão elevados quanto 1500 mV/ECS. Além do mais, o comportamento anódico da amostra com camada de conversão revelou-se relativamente insensível a variações da concentração de íons Cl^- , e do pH do eletrólito teste. De acordo com os autores, a presença da camada de conversão também inibiria a ocorrência dos processos catódicos

A associação de moléculas auto-organizáveis (SAM) usando ácido fosfórico mono-n-dodecil éster (PMD) sobre camada de conversão de Ce, foi investigada por Kobayashi; Fujiwara (2006) como uma alternativa à camada de conversão de cromo. A camada de SAM foi obtida por simples imersão na solução de PMD de uma amostra de aço galvanizado previamente recoberto com camada de Ce. Empregando diversas técnicas de caracterização microestrutural: ângulo de contato, FTIR, e XPS os autores mostraram que as moléculas de PMD formam uma densa e cristalina camada auto-organizada através de ligações entre o grupo do ácido fosfórico da molécula de PMD e o Ce^{+3} na superfície da camada. Os ensaios eletroquímicos mostraram que a camada de PMD formada melhora significativamente a resistência contra a corrosão.

Susac et al. (2004) usaram o BTSE como segunda camada para amostras da liga Al 2024-T3 previamente revestidas com fosfato de zinco. Os autores usaram um pré-tratamento em solução 4% de BTSE, o qual forneceu uma resistência à corrosão comparável com aquela encontrada para camadas de conversão à base de cromo. Os resultados eletroquímicos (curvas de polarização) mostraram que a camada de silano apresenta densidades de corrente da mesma magnitude em comparação com as camadas de cromato. Os autores assumiram que as moléculas de BTSE penetram entre os cristais de fosfato e formam ligações Si-O-Si, assim como ligações Si-O-Me com o substrato, ajudando na passivação da superfície. Neste caso as observações iniciais, da microestrutura formada, também foram feitas para comparar os

efeitos do pré-tratamento na proteção da matriz da liga em áreas pertos das partículas intermetálicas Al-Cu-Mg.

Diversos estudos têm sido publicados na literatura onde sistemas de proteção em bicamadas são formados por diferentes tipos de silanos. Nestes sistemas a primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada, além de complementar a proteção anticorrosiva, é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema silano/tinta. A segunda camada é formada pela reação entre os grupos Si-OH de cada camada, resultando em uma rede de siloxano na interface.

Estudos parciais realizados por Subramanian (1998) mostram que uma única camada de silano (monocamada) não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão, apresentando desempenho inferior ao sistema em bi-camada. No sistema utilizado, a primeira camada consiste de um silano não funcional, geralmente o BTSE (bis-silano), e a segunda camada de um silano funcional, escolhido conforme a natureza do polímero que será aplicado, neste estudo foi usado o silano γ -APS. O processo de cura da primeira camada foi parcial (60 °C durante 1 hora), evitando sua completa reticulação, e a segunda camada foi curada a 120 °C durante 15 minutos. O autor menciona que a primeira camada fornece proteção contra a corrosão do substrato, devido à formação das ligações Si-O-Me na interface metal-silano. A segunda camada, que contém o silano funcional, se liga quimicamente com a pintura, fornecendo uma forte interface silano-pintura. Os autores usaram ensaios de EIS para caracterizar as camadas de silano sobre o Al 1050, em solução de K_2SO_4 0,5M. Os resultados apresentados mostraram que a bicamada apresenta impedância uma ordem de grandeza maior que as monocamadas. Os autores salientam também que o pH da solução de hidrólise do primeiro silano deve estar de acordo com a região de estabilidade do metal ou óxido no diagrama de Pourbaix.

Zhu (2005) buscou otimizar camadas de polissilanos para fornecer maior proteção à liga Al 2024-T3 contra corrosão. Para isso desenvolveram sistemas a partir da mistura de silanos. Um estudo eletroquímico da camada formada pela mistura de silanos, bis-sulfo (BTESPT) e bis-amino (BTSPA), numa proporção 3:1, mostrou melhor resistência que um sistema com um só silano. Ensaios de impedância, em solução de NaCl 0,6M, mostraram que a mistura formou filmes com desempenho ligeiramente superior ao BTESPT, que, por sua vez, foi melhor que o BTSPA em uma ordem de grandeza. Efeitos do tempo de hidrólise e da temperatura de cura também foram estudados para se obter informações sobre o mecanismo

de proteção contra corrosão, concluindo que para obter quantidade suficiente de grupos silanol, para a formação do siloxano, o tempo mínimo de hidrólise foi para o BTESPT é de 50 h (5/5/90 (silano/água/etanol) %v) e para o BTSPA é de 4 h (5/5/90 (silano/água/etanol) %v), sendo a temperatura onde se forma uma boa reticulação, para ambos silanos de 100 °C durante 4h. Os autores sugerem que as propriedades de inibição de corrosão fornecida pelos silanos são devidas à alta hidrofobicidade de todo filme formado por ligações cruzadas.

Ooij et al. (2005) estudaram a resistência à corrosão de uma liga de Al tratada com diferentes revestimentos a base de silano. Neste caso, foram estudadas as monocamadas de BTSE e γ -APS e as camadas formadas tanto por uma mistura de BTSE e γ -APS como também o sistema em bi-camada formado pelo BTSE (primeira camada) e γ -APS (segunda camada). Todos os testes realizados mostraram que a bi-camada apresenta melhor resistência à corrosão, incluindo os testes de adesão, pois a primeira camada, de BTSE, forma uma interface hidrofóbica na superfície do metal, o que reduz a velocidade de difusão da água e íons, inibindo a corrosão do metal. O segundo filme de γ -APS adere ao filme de BTSE via ligações entre os grupos Si-OH e ao mesmo tempo também pode reagir com alguma camada de tinta. Para que o sistema fosse efetivo uma reticulação parcial da primeira camada foi realizada.

Um fator muito importante na formação da bicamada é o tempo de imersão do sistema revestido com a primeira camada na solução de hidrólise contendo o silano a ser aplicado como camada de topo. Segundo Subramanian e Ooij (1999), o aumento do tempo de imersão não influencia na espessura da camada de silano, pois a interação das moléculas hidrolisadas de silano com a superfície metálica ocorre logo nos primeiros instantes de imersão, este aspecto já tendo sido discutido anteriormente na presente revisão. Porém para a formação da bicamada, o tempo de imersão é um parâmetro importante, pois o aumento do tempo de imersão pode causar a dissolução parcial da primeira camada de silano. Este aspecto se torna ainda mais relevante se considerarmos que, para que haja interação entre as duas camadas, a primeira não pode estar completamente curada. Desta maneira, uma imersão prolongada pode causar a dissolução da primeira camada, acarretando na contaminação da solução de silano que irá formar a segunda camada e também o empobrecimento do efeito protetor contra a corrosão.

Oliveira (2006), depois de comparar o comportamento eletroquímico de diferentes sistemas de silano, concluiu que os melhores resultados obtidos para a proteção do aço carbono foram obtidos pela combinação do BTSE + VS e do BTSE + BTSPA, confirmando

que sistemas em bicamada proporcionam uma proteção bem melhor que as monocamadas. Para garantir uma melhor adesão da segunda camada à primeira, apenas uma cura parcial desta última foi realizada, de maneira a deixar um número suficientemente grande de moléculas de silanol disponível para reagir com a camada de topo. Através dos resultados de EIS, realizados em solução de NaCl 3,5%, o autor verificou que a impedância do sistema em bi-camada era cerca de 3 ordens de grandeza maior que o sistema em monocamada e 4 ordens de grandeza em relação ao sistema não protegido.

Suegama et al. (2007a) estudaram a influência da adição de nanopartículas de sílica no comportamento eletroquímico de uma bi-camada formada por uma camada de BTSPA com adição de sílica, e outra de BTSPA sem adição de sílica, esta última sendo aplicada no topo. Foi verificado o aumento da espessura da camada, assim como maiores ângulos de contato para o sistema em bi-camada. Os resultados eletroquímicos (PCA, curvas de polarização, EIS), em solução de NaCl 0,1M, indicaram que sistemas onde a camada de base era modificada pela adição de 200 a 300 ppm de sílica apresentam as melhores propriedades de proteção contra a corrosão do aço carbono. Uma comparação das medidas de EIS mostraram que a o valor da impedância para os sistemas eficientes em bi-camada era bem superior ao dos sistemas em monocamada. Por outro lado, a adição de excesso de nanopartículas (500 ppm) provocou uma grande deterioração das propriedades anti-corrosivas dos sistemas, seja em monocamada ou em bi-camada.

2.6 Técnicas empregadas para caracterização das camadas obtidas

Diversas técnicas foram empregadas para caracterizar e avaliar a eficiência das camadas formadas: potencial de circuito aberto, EIS, e curvas de polarização potenciodinâmica para estudar o comportamento eletroquímico; medidas de ângulo de contato para avaliar a hidrofobicidade das camadas; as espectroscopias no infravermelho, de fotoelétrons excitados (XPS) e Auger (AES) para identificar as estruturas químicas presentes bem como monitorar a reticulação dos filmes curados, e a caracterização da morfologia e topografia das camadas foi realizada por AFM e SEM-EDS. Nos próximos itens será apresentada uma breve exposição sobre algumas destas técnicas, com ênfase especial para o uso da EIS para caracterização de sistemas revestidos com silanos.

2.6.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS vem sendo utilizada nos últimos anos para investigar a corrosão de metais protegidos por revestimentos em geral (BONORA et al., 1996) Esta técnica possibilita a melhor compreensão deste tipo de sistema eletroquímico quando comparada a outras, por permitir separar de maneira inequívoca a resposta do sistema de proteção daquela do substrato metálico, possibilitando o acompanhamento da evolução da resposta do mesmo em função da exposição aos agentes agressivos, e também por possibilitar o emprego de um método eletroquímico de avaliação quando a queda ôhmica é muito acentuada (sistemas revestidos com camadas orgânicas). Uma abundante documentação existe sobre a aplicação desta técnica para caracterizar o comportamento eletroquímico das camadas de conversão de Ce (XINGWEN et al., 2000; 2001; DABALA et al., 2001; PALOMINO, 2004; DECROLY; PETITJEAN 2005) e de cromato (EPPENSTEINER, et al., 1999; CAMPESTRINI, et al., 2001; 2004; KENDIG et al., 2001; AKIYAMA et al., 2003). Na presente revisão serão detalhados trabalhos onde a EIS foi utilizada para a caracterização do comportamento eletroquímico de camadas de silano sobre diferentes substratos, e onde a mesma tenha sido fundamental para entender os mecanismos de atuação dos silanos como agentes de acoplamento, e suas implicações na proteção anticorrosiva oferecida por eles. Diferentes abordagens têm sido utilizadas, se por um lado, em um eletrólito não-corrosivo, informações sobre a estrutura dos filmes podem ser obtidas sem interferência da corrosão do substrato, por outro, a utilização de soluções com sais agressivos, e.g. NaCl, permite a avaliação da proteção fornecida pela camada.

A EIS tem sido empregada extensivamente pelos principais grupos que investigam os pré-tratamentos a base de silano, sendo discutida em várias referências, como por exemplo, Subramanian (1999); van Ooij; Zhu (2001; 2003); Becaria et al. (1999), Montemor et al. (2000); Pen et al. (2002); Franquet et al. (2003a, 2003b); Palanivel (2003) Cabral et al. (2005a; 2005b). Ooij et al. empregaram a técnica de EIS na maioria de seus trabalhos com silano, este autor, com o auxílio de diversos colaboradores, tem investigado de maneira sistemática o comportamento tanto de ligas de Al de alta resistência empregada na indústria aeronáutica como do aço galvanizado, em diversos eletrólitos. A EIS também tem sido empregada por Montemor e colaboradores, e por Franquet e colaboradores, sempre tendo estes dois substratos como objeto da investigação. A linha de pesquisa com silanos como protetores contra a corrosão de substratos de aço também se encontra bem desenvolvida no

grupo de eletroquímica e corrosão do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, e a EIS tem ocupado lugar de destaque na análise dos resultados (OLIVEIRA, 2006; AQUINO, 2006; CAPIOTTO, 2006; SUEGAMA et al., 2007), sendo o presente trabalho o primeiro a utilizar o alumínio como substrato.

De uma maneira geral, a impedância tem mostrado uma melhora do desempenho dos sistemas protegidos com silanos quando comparado ao metal desprotegido. Para a apresentação desta revisão de literatura adotaremos a seguinte estratégia:

1. Separação do tema entre os quatro diferentes grupos de pesquisa que se dedicam ao tema;
2. Para cada um dos dois substratos, os resultados serão apresentados em ordem cronológica;
3. Apresentação dos resultados obtidos por outros grupos utilizando o aço e o Al;
4. Apresentação de resultados obtidos utilizando outros substratos metálicos.

Van Ooij e colaboradores publicaram diversos trabalhos onde o comportamento eletroquímico de substratos de aço galvanizado e Al-2024-T3 revestidos com camada de silano foi investigado por EIS (SUBRAMANIAN; OOIJ, 1998; ZHU; OOIJ, 2003; 2004; OOIJ et al., 2005). Pelo fato de terem sido os precursores neste domínio, seus resultados serão apresentados primeiro.

Subramanian e Ooij (1998) estudaram o efeito do tempo de cura (0,5, 1, 2, 5, 8, 20 minutos) a 100 °C sobre as propriedades anticorrosivas do BTSE aplicado sobre o Al 1050. Foi verificada uma elevação do módulo da impedância com o aumento do tempo de cura, mostrando a melhoria da reticulação da camada, e a aparição de uma segunda constante de tempo, que os autores associaram à formação de uma camada intermediária contendo contribuição da camada de óxido de Al e das ligações metalo-siloxano.

Zhu e Ooij (2003) caracterizaram, em solução de NaCl 0,6M, camadas de BTESPT aplicadas sobre a liga Al 2024-T3. Os autores verificaram que a resposta de impedância do sistema é composta de três constantes de tempo, a primeira, em altas frequências (AF) representando a camada externa com ligações Si-O-Si; uma segunda, em médias frequências (MF), atribuída à camada interfacial do BTESPT com ligações de Si-O-Si e de Si-O-Al; e uma terceira, em baixas frequências (BF), associada com a camada interna do óxido de Al sobre o substrato da liga. Após 10 dias de teste, um pite foi observado na superfície da liga, cuja

resposta de impedância aparecia na mesma faixa de frequência que aquela atribuída à camada de óxido.

Zhu e Ooij (2004a) examinaram o desempenho anticorrosivo, em solução de 0,6M NaCl, de camadas de BTESPT e BTSPA aplicadas sobre a liga Al 2024-T3 e aço galvanizado. Para as amostras de Al cobertas com os dois tipos de silano os diagramas foram obtidos após 32 dias de imersão. Os resultados mostraram que a camada de BTESPT apresenta impedâncias maiores, uma ordem de grandeza, que a camada de BTSPA. Já para as amostras de aço galvanizado, os diagramas foram obtidos após 8 dias de imersão na solução eletrolítica, mostrando resultados similares aos obtidos com o Al. Os autores concluíram que a camada BTSPA, mostrou pobre desempenho contra a corrosão no Al 2024-T3 e aço galvanizado, devido ao comportamento hidrofílico apresentado. Já a camada de BTESPT, hidrofóbica, mostrou um bom desempenho para a liga Al 2024-T3, porém não foi muito boa para o aço. Para o Al os diagramas de impedância eram constituídos de três constantes de tempo, já para o aço apenas duas foram identificadas, uma vez que nenhuma constante de tempo atribuída a camadas intermediárias é verificada.

Ooij et al. (2005) usando EIS (diagramas de ângulos de fase de Bode) em solução de K_2SO_4 0,5M caracterizaram a camada de BTESPT na liga Al 2024-T3, curada a 80°C por diferentes tempos (10 min, 1, 2, 4, 6 h). Os resultados mostraram que o valor da impedância aumenta com o tempo de cura, devido a um aumento na reticulação da camada. Os autores observaram a presença de uma constante de tempo AF associada com a camada de silano e uma segunda constante de tempo BF associada com a camada interna de óxido de Al. A observação mais importante feita pelos autores foi a aparição de uma terceira constante de tempo, MF, observado após 2 horas de cura, que indicou a formação de uma nova estrutura na região interfacial de Si-O-Si, o que ajuda na proteção contra a corrosão.

Montemor et al. (2004) avaliaram a evolução da camada de BTSE formado na superfície do aço galvanizado durante imersão em solução de NaCl 0,005M. Os resultados mostraram a presença de duas constantes de tempo bem definidas: uma na região em AF, associada com a camada de silano, e outra na região BF associada com os processos interfaciais. Uma comparação feita com a amostra sem camada revelou que a amostra com camada apresenta impedância quase duas ordens de magnitude superior, e que depois de 72 horas de imersão o valor da impedância começa a diminuir como consequência do início da corrosão. Os autores concluíram que o BTSE fornece uma proteção temporária contra a corrosão do aço galvanizado durante imersão em NaCl.

Cabral et al. (2005a) avaliaram o comportamento de corrosão da liga Al 2024-T3 pré-tratada com três tipos de silano (BTSE; BTESPT; γ -MPS), após 10 minutos e 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1N. Os resultados foram comparados com uma amostra sem camada e outra coberta com camada de cromo. Eles observaram algumas mudanças dos diagramas durante a exposição na solução eletrolítica: inicialmente as amostras tratadas com silano mostraram uma constante de tempo AF, que foi associada com a resposta da camada de silano, e outra constante BF associada com a presença de uma camada de óxido de Al. Depois de 24 horas de imersão, há o aparecimento de uma terceira constante de tempo em frequências intermediárias, que foi atribuída à provável heterogeneidade do filme, resultante da existência de zonas com alta e baixa densidade de ligações cruzadas, ou à presença de uma camada interfacial (Si-O-Si, Al-O-Si) entre o óxido de Al e o filme de silano. Os resultados de impedância mostraram que a camada de BTESPT apresenta resistência à transferência de cargas uma ordem de magnitude maior que a camada de silano BTSE e γ -MPS, o que leva a uma maior resistência contra a corrosão. Os autores concluíram que os pré-tratamentos com silanos fornecem valores muito maiores de impedância quando comparados com a liga sem a camada, e valores ligeiramente maiores do que a liga com camada de conversão de cromo, mostrando que os bis-sulfo silanos têm um futuro promissor como substituinte dos cromatos na proteção da liga Al 2024-T3.

Em outro trabalho Cabral et al. (2005b) mostraram a partir dos espectros de impedância em solução de NaCl 0,1N, que a camada de BTESPT fornece altos valores de impedância, duas ordens de grandeza maior, comparado com a amostra da liga Al 2024-T3 sem camada.

Trabelsi et al. (2005a) a partir de resultados de EIS mostraram que a impedância de uma amostra de aço galvanizado com camada γ -APS aumenta ligeiramente durante as primeiras horas de imersão em solução de NaCl 0,005M. Porém, após dois dias de ensaio a impedância diminui, e após 3 dias a amostra apresenta sinais de corrosão que podiam ser observados a olho nu. Durante este tempo a impedância total do sistema mostrou uma diminuição pronunciada. Os valores de impedância da amostra com camada foram muito maiores que os da amostra sem camada. Os autores também reportaram, a partir dos espectros de EIS, a presença de duas constantes de tempo, que foram atribuídas à presença da camada de silano, e a uma camada interna e que os processos corrosivos são atribuídos a uma terceira constante de tempo que ocorre em baixas frequências.

No grupo de Montemor a impedância também foi usada para a avaliação do efeito da dopagem com nanopartículas de sílica e inibidores de corrosão (sais de terras raras) para avaliar Al 2024-T3 (CABRAL et al., 2006), aço galvanizado (TRABELSI et al., 2005b; 2006; 2007; MONTEMOR et al., 2006a; 2006b; 2006c; 2007a) e ligas de Mg (MONTEMOR et al., 2007b). Por sua vez, Franquet e colaboradores também empregaram a EIS para avaliar os efeitos de diferentes parâmetros, concentração de silano e tempo de cura, na formação da camada de BTSE na superfície do alumínio 1050 (PEN et al., 2002; FRANQUET et al., 2003a).

O grupo de eletroquímica e corrosão do LEC-DEQ-EPUSP também empregou a EIS como uma das técnicas principais para caracterizar o comportamento anticorrosivos de diferentes camadas de silanos como: VS, γ -APS, BTSE, BTSPA (OLIVEIRA, 2006), VS, BTSE, BTSPA (AQUINO, 2006), BTSE (CAPIOTTO, 2006), BTSE, BTSPA (SUEGAMA et al., 2006; 2007a; 2007b), todas estas camadas foram aplicadas sobre aço carbono tendo sido dopadas ou não com sílica ou cério (tese e artigos). Em todos estes trabalhos foram estudados diversos parâmetros tais como: ajuste de pH, o efeito do tempo de hidrólise e composição da solução de silano, tempo e temperatura de cura, formação de monocamadas e bicamadas, e modificação das camadas pela adição de nanopartículas de sílica e nitrato de cério (IV) e amônio. Em todos os trabalhos a impedância mostrou efetivamente a influencia dos diversos parâmetros investigados sobre as propriedades protetoras das camadas, contribuindo para a otimização do processo de obtenção e para a avaliação da deterioração em função da exposição ao eletrólito teste.

Outros autores também empregaram EIS para caracterizar camadas de silano em metais como zinco (YUAN et al., 1997) e cobre (ZUCCHI et al., 2004; 2007; DEFLORIAN et al., 2006), e suas principais conclusões já foram apresentadas anteriormente.

2.6.1.1 Uso de circuitos equivalentes para análise e ajuste dos resultados de impedância obtidos com camadas de conversão de Cério e com silanos

A análise dos resultados de EIS por ajuste com circuitos equivalentes fornece modelos que permitem descrever a resposta da interface em termos de componentes conhecidos de um circuito elétrico, como resistores, capacitores e indutores. Este tipo de analogia nos leva a uma visualização mais fácil da evolução do comportamento da interface, permitindo um

acompanhamento claro do seu desempenho em função do tempo de exposição ao meio corrosivo, ou então de modificações introduzidas no sistema (BONORA et al., 1996). O circuito deve ser proposto a partir dos diagramas obtidos experimentalmente, e de acordo com um modelo físico representativo do sistema.

A montagem e o ajuste de um circuito equivalente apresentam certas dificuldades, principalmente porque diversos modelos de circuito podem se ajustar igualmente bem aos diagramas experimentais. Além do mais, quanto maior o número de elementos do circuito mais fácil realizar o ajuste. Porém deve se tomar como regra que o circuito mais simples que conseguir ajustar os resultados experimentais dentro de margens de erros aceitáveis deve ser o adotado.

Dabalà et al. (2001) utilizaram circuito equivalente para ajustar os diagramas de impedância de três tipos de camada de conversão de cério, obtidas segundo diferentes metodologias, sobre ligas de Al. Os resultados foram obtidos expondo o metal revestido em solução de NaCl 3,0% (em peso). Apesar de nos diagramas de impedância ficarem evidenciadas claramente apenas duas constantes de tempo, os autores utilizaram para ajuste um circuito constituído de três elementos R//C em cascata. A constante de tempo em altas frequências foi atribuída à própria camada de conversão, e a segunda a um R_p que é a resistência de polarização ou resistência de transferência da carga, o que representa a resistência de corrosão do material. Já a terceira constante de tempo foi associada com o início do aparecimento de pites. Neste estudo a evolução da resposta de impedância do sistema com o tempo de ensaio não foi acompanhada pelos autores, não tendo sido avaliada a evolução dos parâmetros do circuito.

Xingwen et al. (2001) empregaram o mesmo circuito equivalente usado por Mansfeld (1995), para ajustar os diagramas de impedância obtidos para a liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de cério e exposta em solução de NaCl 3,5%. Foi verificado que, para tempos curtos de imersão, a superfície das amostras permanecia passiva, e que a resistência de polarização era igual à resistência de transferência de cargas ($R_p=R_{tc}$). Já para tempos de imersão maiores que 20 dias uma nova constante de tempo podia ser distinguida, a qual foi associada ao aparecimento de pites, e à diminuição da resistência à corrosão.

Palomino (2004), em seu trabalho de mestrado, ajustou os diagramas de impedância da liga 2024-T3 revestida com camada de conversão de Cério e exposta a NaCl 0,5 M a circuitos equivalentes, e acompanhou a evolução dos diferentes parâmetros em função do tempo de exposição ao eletrólito agressivo. Os resultados mostraram excelente concordância dos ajustes

obtidos com os diagramas experimentais, tendo ajudado, inclusive, a identificar a existência de fenômenos de difusão não claramente visualizáveis nos diagramas experimentais. Também foi demonstrado que, em se tratando de superfícies ativas, os resultados experimentais podem ser ajustados por diferentes circuitos, refletindo a evolução da interface. O modelo físico adotado pelo autor considerava a presença de poros na camada de conversão que eram bloqueados por produtos de corrosão.

Diversos autores (PEN et al., 2002; FRANQUET et al., 2003; CABRAL et al., 2005a; 2005b) usaram um circuito equivalente típico para ajustar os dados de EIS obtidos com amostras de Al (1050 e 2024-T3) revestidas com diferentes camadas de silano, o qual se encontra representado na Figura 2.5. Como pode ser verificado, três constantes de tempo constituem o circuito: a primeira, AF, representa a camada de silano, a segunda, MF, mostra a presença de uma camada intermediária, que compreende a resposta mista da camada interna de silano e do óxido do substrato, e a terceira, no domínio BF, é associada à presença da camada de óxido ou ao aparecimento dos fenômenos de corrosão na interface, mais freqüentemente à corrosão por pites.

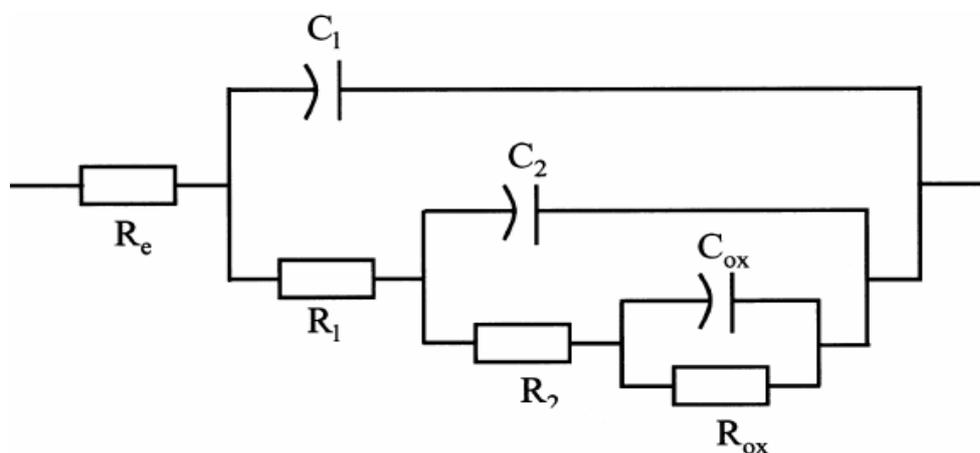


Figura 2.5 - Circuito equivalente típico usado para ajustar diferentes camadas de silano (FRANQUET et al., 2003a)

Ooij e Zhu (2001) empregaram três modelos gerais de circuitos equivalentes para ajustar os resultados de EIS obtidos em solução de K_2SO_4 0,5M para uma amostra da liga Al 2024-T3 coberta com camada de BTESPT. Os modelos foram sugeridos baseados nas informações extraídas a partir dos diagramas de ângulo de fase de Bode, que oferecem mais detalhes da evolução do sistema. Para ajustar os dados das etapas iniciais foi usado um

circuito com duas constantes de tempo. Nesta etapa, a camada de BTESPT foi muito porosa e rapidamente permeável à entrada do eletrólito, não ocasionando mudanças significantes na estrutura, como foi observado por EIS. Na segunda etapa, usando dois modelos de circuito, uma nova constante de tempo aparece (os autores denominaram de “fase desconhecida”), devida à reação de condensação da camada e ao fechamento dos poros por uma extensiva reticulação dos grupos silanol, sendo este filme menos permeável ao eletrólito e indicando a melhoria na resistência contra a corrosão. Estes dois últimos modelos foram usados para ajustar os resultados de EIS na etapa final, não tendo sido encontradas muitas diferenças entre os ajustes obtidos com os mesmos. Os resultados apresentados a partir dos ajustes mostraram um aumento na resistência da denominada fase desconhecida com o tempo de imersão, atribuído à formação de estruturas de siloxano e ao aumento da reticulação.

Zhu; Ooij (2003) testaram diversos modelos de circuitos equivalentes, a fim de ajustar os dados experimentais de EIS de uma amostra da liga Al 2024-T3 com camada de BTESPT ensaiada em solução de NaCl 0,6M. Os autores utilizaram quatro modelos de circuito para seus estudos, os quais já haviam sido usados com sucesso em 2001 (OOIJ; ZHU, 2001). Eles verificaram que os dados experimentais de EIS foram ajustados muito bem com os modelos propostos. Deve-se mencionar que dois dos modelos usados apresentaram três constantes de tempo e foram usados para ajustar os dados após aparecimento de corrosão por pites, apresentando parâmetros similares após o ajuste. Os outros dois modelos, uma e duas constantes de tempo, respectivamente, foram usados para ajustar os dados antes da penetração de água na camada e após saturação de água na camada. Foi verificado que a resistência do poro (R_{po}) da camada externa de BTESPT diminuiu significativamente após 4 dias de imersão, e que depois se mantém constante, isto indica que a camada externa vai sendo saturada progressivamente com o eletrólito durante o período. A resistência da camada interfacial (R_{inter}) diminuiu duas ordens de magnitude após 6 dias, aumentando outra vez após 8 dias de imersão, indicando a formação de produtos de corrosão no interior da camada interfacial. Após de 10 dias, foi observado um pite estável na superfície (R_{pitt}) indicando que o comportamento do pite é associado intimamente com a camada interfacial.

Numa série de trabalhos Montemor e diversos colaboradores (FERREIRA et al., 2004; CABRAL et al., 2006; TRABELSI et al., 2005b; 2006; 2007; MONTEMOR et al., 2006c; MONTEMOR; FERREIRA, 2007a) utilizaram circuitos equivalentes para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais obtidos para o aço galvanizado revestido com camadas de silano modificadas com nitrato de cério durante imersão em soluções de NaCl .

Nestes trabalhos elementos de fases constantes foram usados em vez dos capacitores puros. Os autores observaram que durante as primeiras horas da imersão (6-12 horas, dependendo do revestimento), alguns dos sistemas pré-tratados revelavam somente uma resposta capacitiva, que correspondia à capacitância da camada dopada (Q_c). Entretanto, após algumas horas de imersão, o sistema começava a revelar uma contribuição resistiva (R_c) no domínio de baixas frequências, refletindo a penetração do eletrólito através dos defeitos da camada de silano. Após alguns dias de teste, pôde ser observada a formação de uma constante do tempo (R_{ct} - Q_{dl}) em frequências muito mais baixas, associada à atividade de corrosão e formação de produtos de corrosão. A evolução dos diferentes elementos do circuito mostra que a resistência e a capacitância da camada são dependentes da concentração de nitrato de cério (TRABELSI et al., 2005b). Para maiores tempos de imersão, o aumento das resistências das camadas é observado para as amostras tratadas com silano e modificadas com maiores concentrações de nitrato de cério.

Ferreira et al. (2004) ajustaram os resultados de EIS, em solução de NaCl 0,05N, obtidos para uma amostra de aço galvanizado com camada de silano modificada com Ce e La. Os autores verificaram a evolução das resistências em baixas frequências e a evolução da capacitância (desde frequências maiores). Inicialmente, todos os sistemas ajustados apresentaram valores de resistências idênticas, porém, com o aumento do tempo de imersão, a resistência começou a diminuir. Após uma semana, a amostra tratada só com silano apresentou uma maior diminuição da resistência, que passou a ser uma ordem de magnitude menor que para as amostras tratadas com silano e modificadas com Ce e La. Já os valores das amostras tratadas com silano modificado com Ce apresentaram uma lenta diminuição da resistência com o tempo. Os valores mais altos de resistência foram medidos para a amostra tratada com silano e modificada com La. Este comportamento revelou que este pré-tratamento resultou em um aumento na proteção contra a resistência da corrosão. Em todos os casos foi verificado o aumento da capacitância da camada com o tempo de ensaio em virtude da penetração do eletrólito.

Cabral et al. (2006) usando circuito equivalente descreveram a evolução dos resultados de impedância do Al 2024-T3 com camada de BTESPT dopada com Ce, durante imersão em solução de NaCl 0,005M. No ajuste dos valores os autores incluíram elementos de fase constante (CPE) para substituir as capacitâncias. Foi verificado que durante as primeiras horas de imersão, o circuito equivalente inclui duas constantes de tempo: uma que descreve o comportamento do sistema AF (camada de silano (R_c)/(Q_c)); e outra MF (camada interfacial

$(R_i)/(Q_i)$). A corrosão da liga é caracterizada pelo aparecimento de uma constante de tempo BF ($R_{ct}/(Q_{dl})$). R_{ct} mostrou-se muito superior para as camadas modificadas, sendo quase duas ordens de grandeza maior.

Montemor et al. (2006c) avaliaram a variação dos parâmetros de um circuito equivalente, durante imersão em solução de NaCl 0,005M, proposto para simular o comportamento de amostras de aço galvanizado protegidas com camada de BTSE ou BTESPT modificada ou não com Ce ou La. O circuito equivalente usado possuía dois pares R//C em cascata com CPEs substituindo as capacitâncias. Foi verificado que a adição de dopantes leva a uma diminuição da capacitância AF, associada ao filme de silano. Para as camadas de silano dopadas com La uma constante de tempo extra foi observada em BF, provavelmente relacionada com processos controlados por difusão, e foi simulada pela adição de um elemento de Warburg ao circuito equivalente. As camadas de BTESPT dopadas apresentaram menores valores de capacitâncias quando comparadas com as camadas de BTSE, indicando melhores propriedades protetoras. A adição de Ce levou a um aumento da resistência de duas ordens de grandeza em comparação com a camada de BTESPT não dopada, enquanto a adição de La levou a um aumento da resistência de uma ordem de grandeza. Os autores concluíram que as mudanças observadas na capacitância e na resistência das camadas de silano dopadas mostram que as propriedades de barreira são melhoradas com a presença de cério.

Em outros trabalhos Franquet e diversos colaboradores (PEN et al., 2002; FRANQUET et al., 2003a) utilizaram circuitos equivalentes para ajustar os resultados experimentais obtidos para o Al 1050 revestido com camadas de BTSE durante imersão em soluções de NaCl. Enquanto para o substrato de Al sem camada só uma constante de tempo foi observada, para as amostras com camadas curadas três constantes de tempo foram observadas. A primeira constante de tempo (R_1/C_1) (AF - 10^5 -100Hz) foi associada com a camada protetora, a terceira constante de tempo (R_{ox}/C_{ox}) (BF - $1-10^{-2}$ Hz) foi atribuída à camada de óxido. Os autores comentam que a interpretação da constante de tempo MF (R_2/C_2) não é clara, e sugeriram que a mesma se deve à formação de uma camada interfacial, formada devido a um alto grau de reticulação. Os resultados dos ajustes mostraram que os parâmetros R_{ox} , C_{ox} são relativamente estáveis em função do tempo de cura, já R_2 aumenta notavelmente para curtos tempos de cura (0,5 – 5 min.) e a capacitância C_2 diminui, após esse tempo os valores ficam constantes. O valor de R_2 foi maior que R_1 . Estas observações

indicaram que a segunda constante de tempo está associada a uma fase mais rígida, devido a um alto grau de reticulação da camada.

No trabalho de doutorado, Oliveira (2006), para simular os resultados experimentais obtidos para o aço carbono revestido com camadas de BTSE+BTSPA durante imersão em solução de NaCl 3,5%, utilizou um circuito equivalente com duas constantes de tempo ($R_{\text{filme}}/C_{\text{filme}}$ e $R_{\text{tc}}/C_{\text{dc}}$) em série, que puderam ser observadas nos diagramas de Bode. O autor explica que o motivo de usar este tipo de circuito para o ajuste foi devido à ocorrência de algumas deformações nos diagramas de Nyquist, o que indicou eventual existência de duas constantes de tempo, as quais foram posteriormente reveladas pelos resultados das simulações. O autor conclui que os valores calculados com o ajuste do circuito são coerentes com os valores experimentais de impedância.

Suegama et al. (2007a) ajustaram os resultados de EIS obtidos para o aço carbono revestidos com monocamadas e bicamadas de BTSE com adição de sílica. Os ensaios foram realizadas em solução de NaCl 0,1M, e foi usado um circuito equivalente com dois elementos R//C em cascata. A primeira constante de tempo (R_2/CPE_1), em alta frequência, foi associada com a resistência da camada de silano. A segunda constante de tempo (R_3/CPE_2), que aparece em baixas frequências, foi associada com as reações de transferência de cargas na interface aço/eletrólito. Segundo os resultados um aumento considerável dos parâmetros R_2 e R_3 são observados para as amostras com bi-camada modificadas com 300ppm de sílica. Os autores evidenciaram que o ajuste dos parâmetros do circuito foi efetuado com baixa porcentagem de erro, mas que, devido à complexidade dos sistemas, este circuito equivalente só representa uma maneira simplificada de descrever a interface eletroquímica. Nos resultados dos ajustes fica evidenciado que as maiores variações em função dos diferentes parâmetros avaliados ocorrem na resistência de transferência de cargas (R_3).

2.6.2 Demais técnicas utilizadas

Nos itens que se seguem serão apresentadas descrições sucintas dos princípios básicos das demais técnicas utilizadas neste trabalho.

2.6.2.1 Espectroscopia de elétrons Auger (AES) (SMITH, 1994)

Quando uma radiação de elevada energia, como um feixe de elétrons, incide sobre uma superfície, os átomos são ionizados, e ocorre um rearranjo eletrônico de modo que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um elétron de uma camada mais externa. Para compensar o balanço energético deste processo, pode ser liberado um elétron das camadas de menor energia - elétron Auger - ou um fóton. Na Figura 2.6 representa-se esquematicamente o processo de libertação de um elétron Auger. A intensidade do sinal dos fótons/elétrons emitidos fornece informações características dos átomos que os emitem. A emissão de elétrons Auger é o mecanismo de decaimento mais provável para transições de baixa energia, *i. e.*, para elementos com número atômico baixo com camada K não totalmente preenchida, e para todos os elementos com as camadas L e M não totalmente preenchidas.

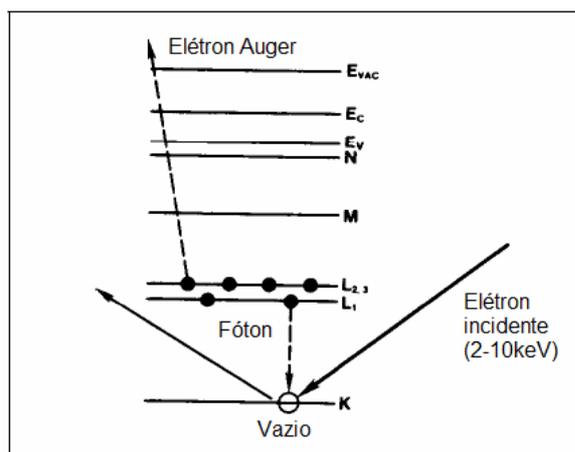


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da emissão de elétrons Auger. (SMITH, 1994).

No processo Auger são sempre necessários três elétrons para que as transições ocorram. Deste modo não podem ser detectados elementos como o hidrogênio e o hélio. A não detecção do hidrogênio constitui uma das maiores limitações da AES, pois este elemento desempenha um papel fundamental, já que aparece frequentemente nas superfícies sob a forma de hidróxido ou oxi-hidróxido.

A AES é uma técnica de análise de superfície com muita sensibilidade porque a distância de escape, ou seja, a distância que os elétrons conseguem percorrer sem sofrer perdas de energia é relativamente pequena. Esta distância, que varia entre 20 e 50 Å, depende do átomo e das características do feixe de elétrons, e é mínima para energias cinéticas de 80-

100 eV. Normalmente esta distância aumenta com a energia cinética (dos elétrons Auger) e diminui em matrizes de maior número atômico.

2.6.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) (O'CONNOR, 1992)

O princípio da técnica de XPS é a emissão de elétrons pelos átomos de uma superfície por absorção de fótons. A amostra é normalmente irradiada com raios-X monoenergéticos, normalmente Mg K α (1486,6 eV). Esta técnica é semelhante à AES já que a energia cinética dos fotoelétrons emitidos pela superfície da amostra é analisada. A emissão de elétrons ocorre quando um fóton transfere a sua energia para um elétron, um fotoelétron só pode ser emitido quando a energia dos fótons for maior que a energia de ligação do elétron. Os elétrons emitidos têm energias cinéticas, E_c , dadas por:

$$E_c = h\nu - E_b + \Phi$$

Onde $h\nu$ é a energia dos fótons constituintes do feixe incidente, E_b a energia de ligação do orbital atômico de onde o elétron é originado, e Φ a função trabalho do espectrômetro. Como a energia do fóton e a função trabalho do espectrômetro são quantidades conhecidas, a energia de ligação dos elétrons pode ser medida através da energia cinética dos elétrons libertados. Como esta energia é característica para cada um dos elementos presentes na amostra é possível proceder a sua identificação.

À semelhança da AES, a energia de relaxação pode dissipar-se na forma de fótons X ou elétrons Auger. Como a emissão de fótons X é baixa no intervalo de energia usado em XPS, a fotoionização conduz normalmente a dois elétrons emitidos: um fotoelétron e um elétron Auger. Assim o processo envolve apenas dois elétrons e consegue detectar-se o hélio ($Z=2$) embora continue a não ser possível a identificação do hidrogênio. O processo de relaxação do átomo por emissão de fotoelétrons ocorre com maior probabilidade para elementos de número atômico elevado, uma vez que os elementos leves tendem a relaxar preferencialmente por emissão de elétrons Auger.

O XPS é uma técnica de análise de grande sensibilidade. A espessura analisada é determinada, tal como na AES, pelo comprimento de escape dos elétrons ejetados, que, por

sua vez, é função de sua energia cinética e das propriedades do meio. A resolução espacial da técnica é hoje da ordem de algumas dezenas de micrometros, graças ao desenvolvimento de anodos capazes de focar o feixe de fótons numa reduzida área da amostra, que podia atingir os 100-50 μm , e à introdução de aberturas no sistema de recolhimento dos elétrons que permitem apenas a passagem de elétrons emitidos a partir de uma dada área da amostra, que pode atingir 20 μm .

2.6.2.2.1 Efeitos químicos em XPS

Uma das maiores potencialidades do XPS consiste na possibilidade de se conseguir medir os desvios químicos às energias de ligação características. Estes desvios são normalmente resultados de diferentes estados de oxidação, de diferentes tipos de ligação e da estrutura cristalina da superfície, sendo facilmente observáveis, dado que as ionizações possuem larguras pequenas ($<5\text{eV}$). Um fenômeno que aparece muitas vezes associado ao processo de liberação de um fotoelétron é o aparecimento de picos satélite, que se encontram desviados de alguns eV (a energia de ligação mais alta) do pico principal. A presença desses picos está associada a um processo competitivo que ocorre durante a relaxação do átomo, e que tem a ver com o fato dos elétrons de valência, fracamente ligados ao núcleo, poderem se libertar e transitar para o espaço vazio deixado pelo fotoelétron, entrando em competição com os elétrons que iriam normalmente ocupar essa posição. Esta situação caracteriza-se pela presença de pequenos picos mais ou menos afastados da transição correspondente, mas sempre para energias de ligações mais altas.

2.6.2.2.2 Análise qualitativa-quantitativa por XPS

Do ponto de vista qualitativo o XPS permite a detecção de todos os elementos, excetuando o hidrogênio, com limites de detecção rondando a casa de 0,1%. Já do ponto de vista quantitativo, o rendimento do processo fotoeletrônico depende do número de elétrons que são emitidos a partir de uma dada camada atômica dos átomos presentes na superfície.

De todos os fotoelétrons emitidos apenas alguns conseguem escapar para o vácuo sem perder a sua energia característica, ou seja, a sua energia de ligação ao átomo. São estes que

vão contribuir para a intensidade do sinal obtido nos espectros. Esta intensidade depende, além da secção média de ionização, da intensidade do feixe de raios-X, do comprimento de escape, da área de onde são emitidos os elétrons, dos ângulos de emissão e dos limites de detecção do analisador. A quantificação de todos estes parâmetros torna-se muito complicada, pelo que se recorre normalmente a aproximações para o cálculo da intensidade dos picos. Uma vez calculadas, as intensidades podem ser convertidas em porcentagens relativas.

2.6.2.2.3 Instrumentação utilizada em AES e XPS

Do ponto de vista instrumental os componentes básicos da AES são: um canhão de elétrons, um espectrômetro, um canhão de íons, um detector de elétrons secundários e um sistema mecânico que permita a movimentação da amostra. Em XPS, os componentes são os mesmos a exceção do canhão de elétrons que é substituído por um anodo de raios-X. Na Figura 2.7 estão esquematizados os componentes básicos de um sistema combinado de AES/XPS.

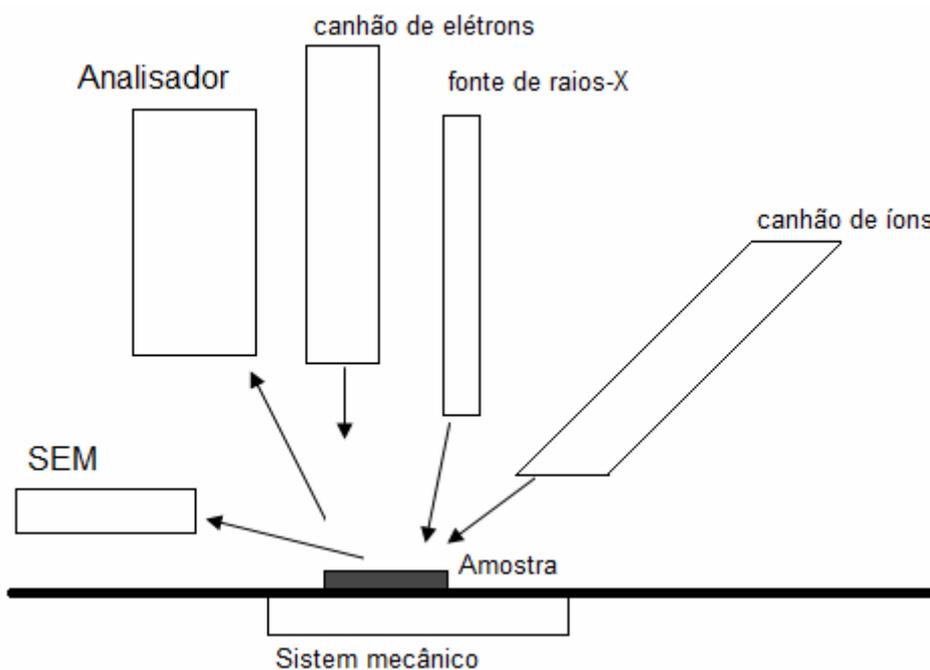


Figura 2.7 - Esquema do sistema combinado AES/XPS (Microlab 310F)

2.6.2.3 Microscopia de força atômica (AFM) (DUARTE, 2007; FUNCIONAMENTO, 2007)

A AFM é uma técnica que permite a observação da topografia da superfície com uma resolução da ordem de nanômetros. O princípio de funcionamento do AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micra de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um cantilever flexível. A sonda (ponteira + cantilever) é sempre o componente básico do SPM e, para alcançar resolução atômica, a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste da superfície, e essa deflexão é proporcional à força de interação. Na parte superior da haste há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzida pelas deflexões do cantilever (Figura 2.8). À medida que a ponta varre a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponta, os diferentes tipos de “acidentes geográficos” encontrados sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas no detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais. A força mais comumente associada com AFM na deflexão do cantilever é a força de van der Waals.

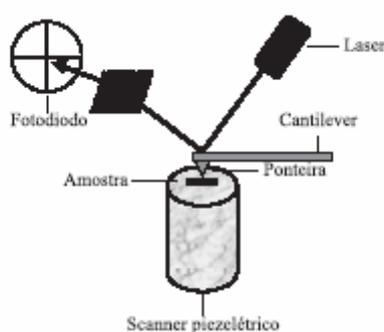


Figura 2.8 - Esquema do sistema de microscopia de força atômica (DUARTE, 2007)

A técnica de AFM, conforme apresentado na Figura 2.9, pode ser operada em três modos diferentes: contato, não-contato e contato intermitente (“tapping”). No modo contato, o cantilever é mantido a poucos ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre

a ponta e a amostra é repulsiva. Neste modo de operação, a ponta faz um leve “contato físico” com a amostra, produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas, entre a ponta e a superfície, podem causar danos à amostra, o que é especialmente prejudicial às amostras biológicas que são sensíveis e nem sempre fortemente aderidas ao substrato.

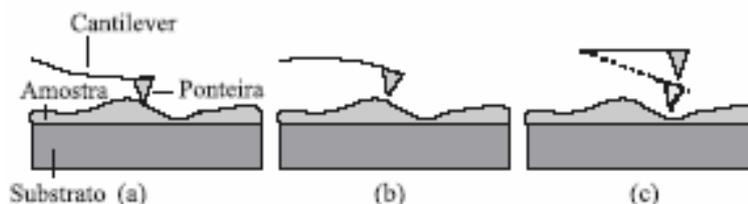


Figura 2.9 -: Esquema dos modos de operação de um microscópio de força atômica: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.

No modo de não-contato, o cantilever é mantido de dezenas a centenas de ângstrons da superfície da amostra, e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. Neste caso a ponta oscila em alta frequência (100 kHz a 1 MHz), a poucos nanômetros acima da superfície, e a força total entre a ponta e a amostra é muito baixa, geralmente em torno de 10^{-12} N. Esta oscilação aumenta consideravelmente a sensibilidade do microscópio, o que faz com que forças de van der Waals e forças eletrostáticas possam ser detectadas. O modo de não-contato não sofre os efeitos do atrito sobre a amostra, causados pela ponta, conforme é observado no modo contato após diversas varreduras. Por outro lado, este modo não tem encontrado aplicabilidade geral, devido à instabilidade entre a ponta e as forças adesivas da superfície, e à resolução reduzida pela distância ponta-amostra, que é relativamente grande. Esta limitação tem sido contornada com a utilização do modo intermitente. O modo contato intermitente é similar ao de não-contato, exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tenha um contato intermitente, e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato. A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas no modo intermitente.

2.6.2.4 Espectroscopia no infravermelho (IR) (NYQUIST et al., 1996)

A espectroscopia IR é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, pois ela é uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas. Os instrumentos agora são pequenos, e podem ser transportados, mesmo para medidas de campo. Com a crescente tecnologia em filtragem computacional e manipulação de resultados, amostras em solução podem ser medidas com precisão (a água produz uma banda larga de absorbância na faixa de interesse, o que daria um espectro ilegível sem esse tratamento computacional). Algumas máquinas até mesmo dirão automaticamente que substância está sendo analisada a partir de milhares de espectros de referência armazenados na memória.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular, dando origem às bandas de vibração características dos grupos, porém a porção de maior utilidade está situada na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou o número de onda (inverso do comprimento de onda) de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (λ) ou em número de ondas, sendo cm^{-1} a unidade mais utilizada atualmente. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, wag e twist.

Os métodos quantitativos de absorção no infravermelho diferem um pouco dos métodos espectroscópicos no ultravioleta/visível devido à maior complexidade dos espectros, à menor largura das bandas e às limitações instrumentais dos aparelhos no infravermelho. Dados quantitativos obtidos com instrumentos dispersivos são de qualidade significativamente inferior aos obtidos com espectrofotômetros no ultravioleta/visível. A precisão e a exatidão das medidas com instrumentos com transformada de Fourier são distintamente melhores que as de instrumentos dispersivos. Uma atenção meticulosa aos detalhes é essencial para se obter resultados com boa qualidade.

Geralmente, são encontradas tabelas com valores de absorção para compostos orgânicos, ou seja, átomos e grupos de átomos ligados a carbono. No entanto, na química de complexos de coordenação, as vibrações observadas são entre íons metálicos e grupos ou átomos. Em uma situação assim, pode-se utilizar estas tabelas, fazendo uma aproximação dos valores das vibrações. No entanto, existem também, tabelas com dados para alguns íons

metálicos, mas estas são de maior dificuldade para se encontrar. A continuação é apresentada uma Tabela 2.2 com as bandas de absorção características das camadas de silano.

Tabela 2.2 - Bandas de absorção características do infravermelho para os silanos (SILVERSTEIN, 1979; VAN OOIJ; ZHU, 2001; MONTEMOR et al., 2004a; FRANQUET et al., 2003a; 2003b).

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição do grupo
700-800	Estiramento C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)
890-920	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C ₂ H ₅ dos grupos não hidrolisados
1000-1250	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas (pico duplo)
1300-1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃
1575-1600	Deformação angular simétrica N-H (NH ₂)
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
1700-1750	Deformação axial de C=O (ácido acético)
1750-1780	Deformação axial de C=C-Si
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH
3400-3700	Deformação axial simétrica e assimétrica de N-H

2.6.2.5 Ângulo de contato

Segundo van Ooij (1998) uma propriedade importante dos metais revestidos com silano é a sua energia de superfície. Esta propriedade é medida através do ângulo de contato θ , sendo esta medida uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade.

Para medir o ângulo de contato, adiciona-se uma gota de um líquido sobre a superfície de um sólido a fim de encontrar a energia superficial deste último. O ângulo de contato (também conhecido como ângulo de molhabilidade) formado entre a gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e a superfície sólida, depende da relação entre as forças adesivas que espalham a gota sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que contraem

a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Dessa forma, o ângulo de contato é a prova das interações não-covalentes que ocorrem entre o líquido e uma camada polimérica.

Quando a gota se expande, como regra, temos um ângulo de contato um pouco maior (ângulo de contato avançando) do que quando a gota fica menor (ângulo de contato se retraindo). A histerese do ângulo de contato, como a diferença entre os ângulos de contato avançando e se retraindo, é interpretada como uma seqüência de heterogeneidades geométricas e de energias superficiais do sólido. O ângulo de molhabilidade do líquido sobre o sólido se ajusta por si mesmo de modo que a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação para o estado de equilíbrio é descrita pela equação de Young (ÂNGULO DE CONTATO, 2007). Assim, quanto maior o ângulo de contato formado entre a gota de um líquido e o substrato sólido, menor será sua molhabilidade, diminuindo assim a área de contato entre o líquido e o sólido ou seja, quando a gota se restringe na superfície por falta de afinidade com esta (superfície hidrofóbica) tem-se um ângulo de contato maior do que quando existe uma afinidade entre o líquido e a superfície e a gota se espalha (superfície hidrofílica).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados durante a execução do trabalho.

3.1 Materiais

3.1.1 Liga de alumínio 2024-T3

A liga de Al foi fornecida pela Empresa Brasileira de Aeronáutica S. A. (EMBRAER) como chapas com as seguintes dimensões:

- a) Largura = 100 mm
- b) Comprimento = 100 mm
- c) Espessura = 1 mm

Esta liga tem um índice elevado de cobre, tipicamente entre 3,8 e 4,9%, e a composição nominal da mesma encontra-se apresentada na Tabela 3.1 (ALCOA, 2006).

Tabela 3.1 - Composição nominal da liga Al 2024-T3 (ALCOA, 2006).

Composição	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	outros
% atômica	90-93	3,8-4,9	1,2-1,8	0,5	0,5	0,3-0,9	0,25	0,15	0,15

Para a aplicação das diferentes camadas, o material, como recebido, foi cortado das chapas originais em amostras com (4x5) cm, (2x2) cm ou (1x1) cm, sendo as primeiras utilizadas para o estudo do comportamento eletroquímico, as segundas para as investigações microestruturais e as terceiras para as análises químicas de AES e XPS.

3.1.1.1 Preparação do substrato metálico

As etapas adotadas na preparação das amostras antes da aplicação dos diferentes revestimentos encontram-se descritas a seguir. Optou-se pela não realização de qualquer tipo de tratamento mecânico como forma de aproximar ao máximo o procedimento utilizado de um tratamento em escala industrial.

Após o corte nas dimensões desejadas as amostras eram lavadas abundantemente com água da torneira e sabão, e depois lavadas com água destilada, álcool e acetona, e secadas com jato de ar quente. Antes da imersão nas diferentes soluções, para formar as camadas, as amostras eram submetidas à seguinte seqüência de pré-tratamentos (PALOMINO, 2004):

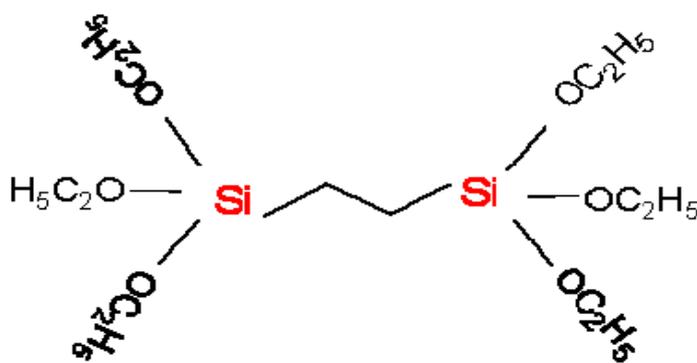
- imersão em solução de NaOH (0,5M) por 2 minutos, sob leve e constante agitação, para ataque intenso da camada superficial altamente deformada e heterogênea gerada durante o processamento termo-mecânico da liga em sua etapa de fabricação, com conseqüente dissolução da camada de óxido de Al;
- lavagem abundante com água destilada;
- imersão em solução de ácido acético (0,5M) por 5 minutos, sob leve e constante agitação;
- lavagem abundante com água destilada.

A seqüência de etapas acima descritas será denominada de tratamento padrão no texto que se segue. Como etapa posterior, as amostras pré-tratadas eram imersas na solução de conversão de Ce ou nas soluções de hidrólise do silano (BTSE) com as diferentes composições. Entretanto, para o tratamento com silano, as amostras eram ainda removida por remoção mecânica e jato de água e submetidas a uma nova lavagem com acetona e álcool antes da imersão na solução contendo o polímero hidrolisado. Este procedimento tinha por finalidade remover a camada de cobre depositada sobre a liga após a etapa de tratamento em ácido acético (PALOMINO, 2004), e que se revelou prejudicial à obtenção da camada de silanos.

3.1.2 Silano utilizado

Foi utilizado neste trabalho um silano da família Silquest (Y 9805), produzido e doado pela Empresa General Electric. A molécula possui baixos índices de toxicidade e apresenta reatividade variada com substratos orgânicos ou inorgânicos, podendo ser utilizadas como agentes reticuladores, bem como modificadores de superfície.

O silano utilizado foi o bis-silano não funcional BTSE (Bis-1,2-(trietoxisilil) etano), cuja fórmula estrutural encontra-se apresentada a seguir:



3.1.3 Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica utilizadas foram do tipo Cab-O-Sil TS-610, com tamanho da nanopartículas de sílica entre 8 e 10 nm, produzidas e doadas pela Empresa CABOT-CORP. Estas nanopartículas possuem as seguintes características: amorfa, não porosa, quimicamente inerte, inodora, branca, insípida e hidrofóbica. Entre as propriedades destaca-se seu alto grau de pureza maior de 99,8% de SiO₂. A continuação a Figura 3.1 apresenta o procedimento de formação da sílica Cab-O-Sil-SiO₂ (Sílica Pirogênica) e dos aglomerados que se formam a partir das partículas primárias. Os tipos de aglomerados formados são: aglomerados abertos que têm forma e dimensões variadas e aglomerados globulares que têm forma aproximadamente esférica. O media do tamanho dos aglomerados variam desde 1 μ m até 30 μ m como maximo (CABOT CORPORATION, 2007)

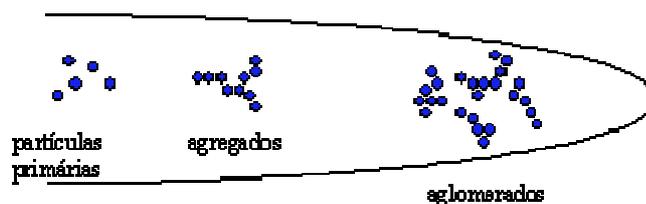


Figura 3.1 - Nanopartículas de sílica, e aglomerados formados a partir das nanopartículas primárias.

3.2 Preparação das soluções e aplicação dos revestimentos

Todos os reagentes utilizados para preparação das soluções foram P.A., tendo sido utilizada água deionizada para a preparação das soluções.

3.2.1 Solução de conversão de Ce

A solução de conversão de Ce era preparada com 24 horas de antecedência para cada ensaio, sendo este tempo necessário para que parte do Ce^{3+} se oxide a Ce^{4+} em solução (HINTON et al., 1988), período no qual a mesma passava de uma coloração transparente para amarelo forte. Os componentes da solução de conversão são: $CeCl_3$, H_2O_2 , H_3BO_3 , os quais já foram utilizados por Palomino (2004) em sua dissertação de mestrado. A definição das condições de aplicação desta camada foi uma das etapas desenvolvidas neste trabalho, e encontra-se apresentada no item 6.1.

3.2.2 Solução de silano (BTSE) em etanol/água

Para a obtenção das camadas de silano, utilizou-se uma solução de 4% em massa de BTSE + 96% de etanol PA e água (50/50% em massa). Antes da adição do silano, o pH da solução era ajustado para 4 com ácido acético, pois, de acordo com Oliveira (2006), este pH acelera as reações de hidrólise da maioria dos silanos.

O tempo de hidrólise adotado foi de 30 minutos, o qual, segundo Oliveira (2006), para esta composição de solução, otimiza o processo de hidrólise, e minimiza a condensação dos grupos silanol em solução. Aumentando o tempo de hidrólise a solução começa a perder

eficiência, devido à excessiva condensação das moléculas de silano, diminuindo a quantidade de grupos silanóis disponíveis para interagir com a superfície do substrato metálico.

Durante todo o período de tratamento a solução de silanos foi mantida sob leve agitação.

3.2.2.1 Soluções de BTSE modificadas

A solução de hidrólise do silano foi modificada pela adição de Hexanitrito cerato (IV) de Amônio (VETEC QUÍMICA FINA LTDA) e/ou de nanopartículas de sílica (Cab-O-Sil TS-610, com tamanho entre 8 e 10 nm).

A adição de nitrato de cério (IV) e amônio era realizada diretamente à solução de hidrólise. O efeito de três diferentes concentrações de íons Ce foi investigado: 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} M.

As nanopartículas de sílica, por sua vez, eram adicionadas diretamente à solução de etanol/água (50/50% em massa), sendo a mistura colocada em banho ultrassônico durante 30 minutos, antes da adição do BTSE, com a finalidade de aumentar a dispersão das mesmas. As quantidades adicionadas foram: 50, 100, 150 e 200 ppm, estes valores sendo relativos ao volume final da solução de hidrólise.

3.2.2.2 Aplicação do silano ao substrato de Al

Independentemente do tipo de tratamento, o tempo de imersão adotado para a obtenção das camadas de silano foi de 02 minutos, sendo o procedimento realizado imediatamente após o término dos 30 min de hidrólise (não foi tema do presente estudo investigar o efeito do tempo de imersão sobre as propriedades anticorrosivas das camadas de BTSE, uma vez que já está documentado na literatura que esta variável não influencia nas características da camada (OOIJ, 1998; ZHU, 2003, FRANQUET et al, 2003a; 2003c))

Uma vez retirada da solução, um jato de ar frio era aplicado sobre a superfície da amostra para remover o excesso de silano, o que era seguido de exposição durante 2 minutos na capela do laboratório, antes de serem curadas.

Foram obtidos os seguintes tipos de camada, sendo que os resultados obtidos para cada uma delas serão apresentados em um capítulo diferente:

- Monocamadas de BTSE (capítulo 4);
- Monocamadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica e/ou nitrato de cério(IV) e amônio (capítulo 5);
- Bi-camadas Ce-silano (silano aplicado sobre camada de conversão de Ce) (capítulo 6);
- Bi-camadas Ce-silanos modificadas pela adição de nanopartículas de sílica e/ou nitrato de cério(IV) e amônio (capítulo 7);

3.2.2.3 Cura das camadas de silano

A cura das amostras revestidas com silano foi realizada em estufa. Foi variado tanto o tempo quanto a temperatura de cura, e o efeito destes parâmetros investigados sobre o comportamento eletroquímico e sobre a microestrutura e propriedades químicas das diversas camadas de BTSE.

3.3 Caracterização eletroquímica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado) e contra eletrodo de Pt. O eletrodo de trabalho utilizado foi a liga de Al revestida com as diferentes camadas, e a solução eletrolítica empregada para todos os testes foi de NaCl 0,1 M naturalmente aerada.

Um dos cuidados tomados para as medidas eletroquímicas foi com relação ao posicionamento do eletrodo de referência, cuja extremidade foi mantida sempre o mais

próxima possível da superfície do eletrodo de trabalho, cerca de 2 mm. Isto é importante pois, como durante o levantamento das curvas de polarização tem-se um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, estabelece-se um gradiente de potencial entre ambos e o valor do potencial do eletrodo passa a ser afetado pela posição. Além do mais, o correto posicionamento da referência minimiza os efeitos da variação da resistência do eletrólito sobre a parte alta frequência dos diagramas de impedância.

Para todas as amostras com camadas, a célula eletroquímica consistiu de um tubo de vidro, a área de exposição $4,91\text{cm}^2$, o qual era colado à base metálica da liga Al 2024-T3 revestida, com o auxílio de cola de silicone para vidros, sem solvente acético. O produto utilizado foi rhodiastic 666 da marca Rhodia. Para permitir a secagem adequada da cola e evitar vazamentos após a montagem, as células eram deixadas ao ar durante 24 horas antes dos ensaios serem iniciados. A Figura 3.2 mostra o esquema utilizado para montagem das células eletroquímicas.

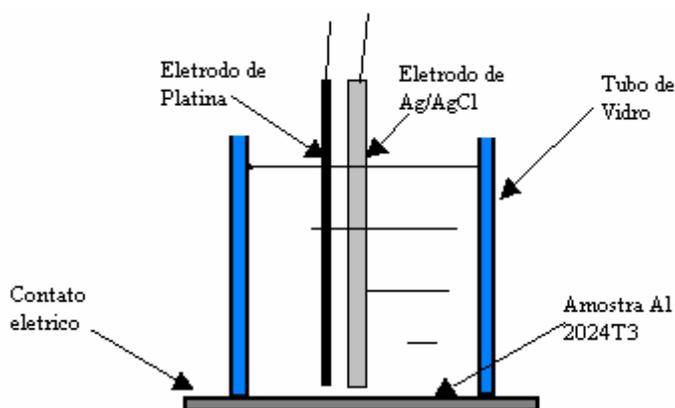


Figura 3.2 - Representação esquemática da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos realizados com amostras revestidas.

3.3.1 Acompanhamento do potencial de circuito aberto (PCA)

Apesar de não reportado na discussão dos resultados, o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado antes do início e após o término dos ensaios de EIS com a finalidade de verificar a estacionaridade do sistema. Para o monitoramento desta variável utilizou-se um potenciostato *Solartron* modelo 1287 controlado pelo software *CorrWare*®. Os diagramas de EIS obtidos quando o PCA encontrava-se em evolução foram sistematicamente descartados.

3.3.2 Curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica catódica e anódica em solução de NaCl 0,1M para eletrodos com as diferentes camadas. O equipamento utilizado foi um potenciostato Solartron modelo 1287 controlado pelo software *CorrWare*®.

As curvas anódicas foram obtidas sistematicamente após o término dos ensaios de EIS utilizando a mesma amostra. Por sua vez, as curvas catódicas foram obtidas após 24 horas de contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito teste.

Para a polarização catódica o levantamento das curvas começou a partir do PCA até um potencial 1,5 V negativo em relação a este valor. Já para as curvas de polarização anódica, os ensaios eram interrompidos quando a corrente total atingia 1mA. Em todos os experimentos, a velocidade de varredura utilizada foi de 0,5mV/s.

3.3.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os experimentos de EIS foram realizados usando um potenciostato SOLARTRON modelo 1287, acoplado a um analisador de resposta em frequências SOLARTRON 1260. Para controle dos equipamentos e aquisição dos dados utilizou-se o software “*Zplot*”, e para ajustar os dados dos circuitos equivalentes para o sistema Al/camada de conversão foi utilizado o software “*Zview*”.

A resposta de EIS dos diversos sistemas foi acompanhada em ensaios após diferentes tempos de imersão, sempre no PCA, tendo sido obtidos diagramas em intervalos regulares de tempo, sendo o tempo máximo de imersão de 72 horas. Como vários experimentos foram realizados em paralelo, cada célula era identificada, e o nível inicial da solução marcado com caneta. Periodicamente, este nível era restabelecido por meio da adição de água destilada para compensar as perdas por evaporação. No intervalo entre os ensaios os tubos eram vedados com plástico com a finalidade de evitar a entrada de pó e de corpos estranhos.

A Figura 3.3 traz o esquema da montagem utilizada para a realização dos ensaios de EIS.

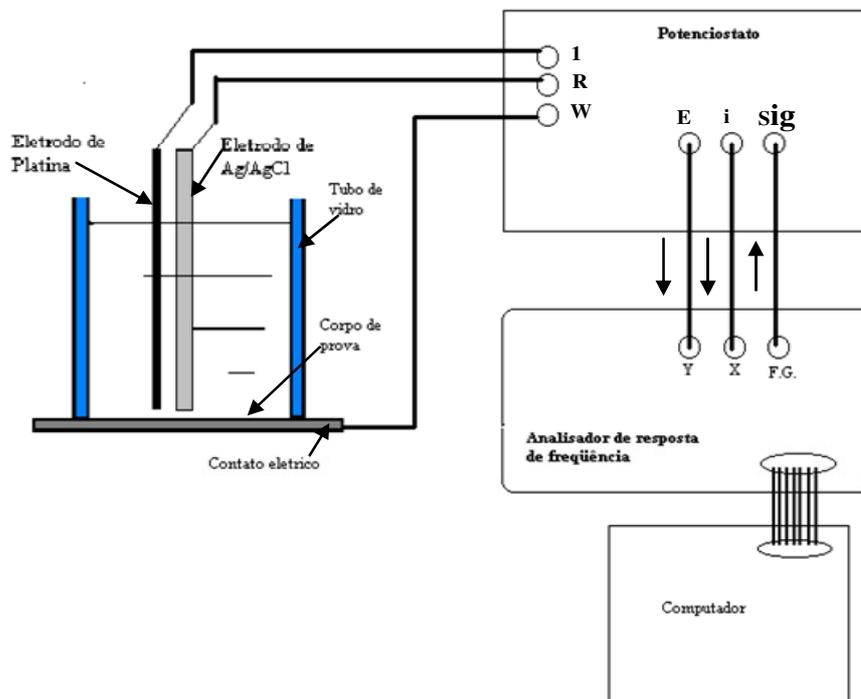


Figura 3.3 - Representação esquemática da montagem utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os parâmetros fixados para os ensaios de EIS foram:

- Faixa de frequência coberta: 10000 Hz a 0,005 Hz.
- Amplitude de perturbação: 15 mV(rms).
- 10 pontos por década de frequência.
- Área exposta: 4,91cm².
- Temperatura ambiente.
- Meio com aeração natural.
- Tempo aproximado de duração de cada ensaio: 1 hora 20 minutos.

3.3.3.1 Ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes

A análise quantitativa dos ensaios de EIS foi realizada usando circuitos equivalentes ajustados pelo software Zview®. Este software possui um compilador (Fitting) que simula circuitos equivalentes, fornecendo um diagrama para ser comparado com o obtido

experimentalmente. Além do mais, o programa fornece os valores de cada um dos componentes do circuito, e também o desvio em relação ao diagrama obtido experimentalmente, juntamente com o erro associado à estimativa de cada elemento do circuito.

3.3.4 Resistência à polarização

Os ensaios de resistência à polarização (R_p) foram realizados após aproximadamente 72 horas de contato das amostras revestidas com o meio agressivo, utilizando-se um potenciostato Solartron modelo 1287 controlado pelo software *CorrWare*®. A faixa de potencial empregada foi de $-0,02$ a $+ 0,02$ V x PCA, em meio com aeração natural e a temperatura ambiente. A área do eletrodo era de $4,91$ cm², e a velocidade de varredura utilizada foi de $0,166$ mV/s.

3.4 Técnicas de caracterização química e microestrutural

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho

As medidas de espectroscopia no Infravermelho foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando um espectrofotômetro Bomem MB 100 com o acessório de refletância difusa. As amostras foram inseridas diretamente no compartimento de análise, e as análises foram feitas em atmosfera de ar comprimido (ar seco) com o feixe na região do infravermelho médio ($4000 - 400$ cm⁻¹). Para obtenção dos espectros, foram realizadas 64 varreduras com resolução espectral de 4 cm⁻¹. Todos os espectros foram obtidos com um ângulo de incidência de 75° normal à superfície das amostras.

Os espectros foram obtidos ou a partir de camadas aplicadas diretamente sobre o substrato como entregue ou dos filmes sem o substrato (*free-standing films*). Para este último tipo de caracterização, uma certa quantidade de solução de BTSE hidrolisado, modificado ou não, era derramada sobre um plástico colocado dentro de uma placa de Petri, e seca no

ambiente do laboratório. Em seguida, a amostra seca era colocada num vidro de relógio e, quando pertinente, submetida ao processo de cura. Visando uma análise quantitativa dos espectros, estas amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Como procedimento padrão, antes da realização das observações, as amostras eram recobertas com uma fina camada de ouro, para melhorar a condutividade eletrônica, já que as camadas de silano não são boas condutoras. O microscópio utilizado foi um Philips equipado com analisador de energia dispersiva de raios-X (EDS). As imagens foram obtidas por elétrons retroespalhados e por elétrons secundários. A voltagem de aceleração usada para a análise por EDS foi de 20 keV com uma profundidade de penetração de aproximadamente 1 μ m.

As análises elementares semi-quantitativas foram executadas usando padrões internos do equipamento, e, para obter a composição em porcentagem, os resultados eram normalizados para 100 % dos elementos representativos da amostra.

3.4.3 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil foram feitas no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, utilizando o equipamento Contact Angle Goniometer Modelo 100-10. As medidas foram realizadas através da adição de uma gota de água destilada na superfície das amostras da liga Al 2024-T3 com e sem as diferentes camadas. A gota foi adicionada utilizando-se uma seringa de 8 μ l.

Para a realização da medida, o foco do aparelho era ajustado até que a gota ficasse nítida e, após o ajuste do foco, traçava-se a tangente da melhor forma possível, de modo a

obter a medida do ângulo de contato. Para cada análise foram realizadas 10 medidas, tanto para o lado esquerdo como para o lado direito da gota, e tirado um valor médio e seu desvio padrão. O ângulo de contato medido foi o ângulo interno formado entre a gota de água na superfície da liga Al 2024-T3 com e sem as camadas obtidas e a tangente traçada pelo equipamento.

Outro equipamento usado para as medidas de ângulo de contato foi um analisador Cahn DCA 300 controlado pelo software WinDCA300. Para a realização da medida, a amostra da liga Al 2024-T3 produzida sob a forma de chapa, com ou sem camada, era colocada em um gancho do equipamento. Utilizando os comandos do programa, a mesma era imersa 1,5 cm dentro de um Becker contendo água destilada, e, em seguida, retirada, com as velocidades de imersão e de emersão sendo controladas pelo software. O ângulo de contato é fornecido pelo equipamento e determinada pela medição da massa do menisco formado no perímetro da placa dividido pelo perímetro da placa. Para cada análise foram realizadas 5 medidas, com a precisão de cada medida sendo de ± 0.5 graus. Estas medidas foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

3.4.4 Análises por espectroscopias de elétrons Auger e fotoelétrons de raios-X (AES/XPS)

As medidas do AES e XPS foram executadas usando um MICROLAB 310 F (do Termo Elétron - Vg científico), no Laboratório do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa-Portugal. Os espectros foram obtidos na modalidade do CAE (20 eV), usando um anodo de Al (não-monocromado). A voltagem de aceleração empregada foi de 15 kV, com análise superficial elementar (profundidade de 20-50 Å). A resolução espacial do equipamento é de 3x3mm, e a resolução energética de ~ 0.9 eV.

A análise quantitativa por XPS foi executada usando o software Advantage. A concentração atômica relativa (A_x) foi calculada usando a seguinte relação:

$$A_x = \text{área do pico normalizado} * 100 / (\sum_i \text{áreas dos picos normalizados})$$

Onde, o subscrito (x) refere-se à quantidade da espécie analisada e (i) refere-se às outras espécies detectadas nos espectros. A área do pico normalizado foi obtida dividindo a

intensidade do pico de XPS das espécies (após a subtração do ruído de fundo) pelo fator da sensibilidade da espécie correspondente.

A subtração do ruído de fundo foi executada usando o algoritmo de Shirley, que fornece uma curva em S, e admite que a intensidade do ruído de fundo é proporcional à área do pico do lado da energia cinética mais elevada do espectro. A quantificação foi executada depois do ajuste do pico. A função usada para ajustar o pico foi uma a função do produto Gaussian-Lorentzian e o algoritmo foi baseado na otimização Simples, como usado no software Advantage.

3.4.5 Microscopia de Força atômica (AFM)

As caracterizações por AFM foram realizadas no Laboratório de materiais Eletroativos no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da USP. O microscópio utilizado foi do modelo Molecular Imaging's PicoSPM LE que opera na modalidade de contato-intermitente, que favorece a obtenção de imagens com melhor resolução em amostras rugosas. O cantilever do nanosensor foi usado com força constante de aproximadamente 50 N/m, e com frequência de ressonância nominal ligeiramente abaixo de 305 kHz. A frequência de operação era 5% mais baixa do que a de ressonância. Neste modo a ponta oscila a uma dada frequência (da ordem de kHz) com uma grande amplitude e contata a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Quando forças de interação ou gradientes de força se estabelecem entre a ponta e a amostra a amplitude de oscilação é atenuada, o que permite revelar efeitos topográficos. Como o contato é apenas intermitente, as forças de atrito da ponteira sobre a amostra são desprezíveis e portanto não haverá danos. A amplitude de oscilação é fixada a valores suficientemente altos (10-100 nm) de forma tal que quando a ponteira toca a superfície o cantilever tenha suficiente força de restauração (devida a sua deflexão). As imagens foram tratadas pelo programa WSxM4.0 Develop 9.2 Image Browser.

3.4.6 Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET)

O SVET é uma técnica eletroquímica que permite medir a intensidades de correntes locais em superfícies metálicas ativas imersas numa solução eletrolítica. A técnica baseia-se

na medição de variações de potenciais extremamente pequenas que existem em solução devidas ao fluxo de correntes iônicas que têm origem nas reações que ocorrem na superfície ativa. O sistema mede, ponto a ponto, os gradientes de potencial associados a estas correntes, enquanto a ponta do eletrodo (sonda) faz uma varredura num plano paralelo à superfície da amostra. O potencial medido em cada ponto é convertido pela lei de Ohm em densidade de corrente local após calibração prévia do sistema.

Os ensaios de SVET foram realizados no Laboratório do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, usando um equipamento da AEI Applicable Electronics composto por um sistema de motores para deslocamento CMC4, um sistema de captura de imagem VZS1, um amplificador e pré-amplificador PSDA2. Todos os comandos são controlados pelo software ASET 2.0 (Sciencewares). O eletrodo vibratório foi feito de platina-irídio coberto com polímero, estando somente a ponta descoberta com um diâmetro de 40-50 μm . A distância da ponta à superfície foi mantida a 200 μm , previamente otimizada. Efetuou-se uma varredura de 20x20 pontos experimentais numa área de 2x2 mm^2 . Os ensaios foram realizados logo após a imersão da amostra na solução de NaCl 0,1 M e para tempos variados de imersão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo e nos que se seguem são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios eletroquímicos e de caracterização microestrutural para a liga Al 2024-T3 com camada de silano com e sem adição de dopantes, camada de conversão de cério (camada otimizada) e com bicamada cério-silano com e sem a adição de dopantes. A apresentação para cada tratamento será dividida em três partes: na primeira serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização eletroquímica, em solução de NaCl 0,1M. As técnicas empregadas foram: curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Quando realizados, também, serão apresentados os resultados dos ajustes de circuitos equivalentes aos diagramas de impedância obtidos.

Na segunda parte serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura associada à análise por energia dispersiva de raios X (SEM-EDS), assim como as observações por microscopia de força atômica (AFM) e os resultados das medidas de ângulo de contato.

Finalmente, quando pertinente, serão apresentados os resultados das caracterizações químicas realizadas utilizando a espectroscopia no infravermelho (IR), análises por espectroscopia de elétrons Auger e por fotoelétrons de raios-X (AES/XPS). Alguns capítulos serão finalizados com a apresentação de ensaios preliminares usando a técnica de eletrodo vibratório de varredura (SVET).

4 Camadas a base de silano

4.1 Obtenção da camada de silano sobre a liga Al 2024-T3 como recebida e atacada em solução de NaOH 0,5M seguido de ataque em solução de ácido acético (HAc) 0,5M

Como descrito no procedimento experimental, a solução de silano foi obtida a partir da dissolução do BTSE em uma mistura etanol + água (50/50 % em peso), previamente acidificada a pH 4 pela adição de ácido acético, de modo a formar uma solução 4% em peso

de silano. A solução era então hidrolisada durante 30 minutos. Em relação à maioria dos trabalhos publicados na literatura onde camadas de silano são utilizadas para produzir revestimentos protetores (SCHAFTINGHEN et al., 2004; ZHU; VAN OOIJ, 2003b; FRANQUET et al., 2003c; TEO et al., 2004; FERREIRA et al., 2004; CABRAL et al., 2005a; MONTEMOR et al., 2006a; TRABELSI et al., 2006; CHILD; OOIJ, 1999; CABRAL et al., 2005a) o presente tratamento se diferencia pelo elevado teor de água utilizado, e pela ausência de metanol como solvente, o qual é considerado como sendo tóxico.

Durante a realização do trabalho de mestrado com camadas de conversão de Ce (PALOMINO, 2004), foi verificado que a presença de uma fina camada de cobre depositada sobre a superfície do eletrodo de Al (denominada “*smut*” em inglês, e traduzida neste trabalho como lama), a qual podia ser removida mediante enxágüe vigoroso, provocava uma melhora efetiva na proteção contra a corrosão e na uniformidade da camada de conversão. Portanto, no início dos nossos trabalhos com as camadas de silano foram executados alguns ensaios preliminares de EIS a fim avaliar o efeito desta lama de cobre sobre a proteção contra a corrosão oferecida pelo silano.

A Figura 4.1 apresenta uma comparação das respostas de EIS, obtidas após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M, de amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com silano BTSE. Todas as amostras foram pré-tratadas com ataque alcalino em NaOH 0,5 M (2 minutos) e em HAc 0,5 M (5 minutos), sendo que em uma das amostras a lama rica em cobre não foi removida (com cobre curado), enquanto nas duas outras a lama de cobre foi removida. Para esta última condição o efeito da cura sobre a resposta eletroquímica do sistema foi investigado, assim a Figura apresenta os resultados obtidos para uma amostra curada (sem cobre-curado) e outra não curada (sem cobre – não curado). Para estas amostras a cura foi realizada durante 10 minutos a 100°C. A título de referência a resposta de impedância de uma amostra da liga lixada com lixa d’água até 600 encontra-se também apresentada.

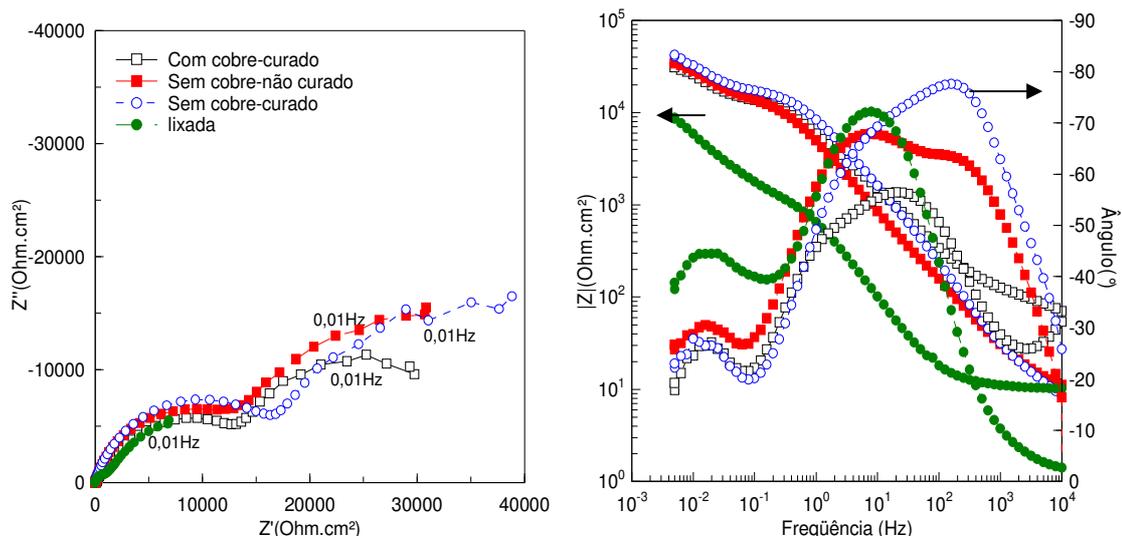


Figura 4.1 - Respostas de impedância, em solução de NaCl 0,1M, para a liga Al 2024-T3 pré-tratada em NaOH + HAc e revestida com camada de silano: (□) Sem remoção da lama rica em cobre; (■) Com remoção da lama rica em cobre (não curado); (○) Com remoção da lama rica em cobre (curado); (●) Substrato lixada. Tempo de imersão: 72 h. Condições de cura: 10 minutos a 100° C.

Inicialmente, os resultados da Figura 4.1 mostram claramente que a presença da camada de silano provoca um aumento de cerca de 6 vezes na impedância das amostras, independentemente da condição superficial inicial das mesmas. Os resultados mostram também que os valores de impedância são ligeiramente mais elevados para a amostra sem cobre sobre a superfície, o que está em contradição com resultados publicados recentemente, e que indicam uma melhor adsorção do silano nas proximidades de regiões ricas em cobre da liga de Al 2024-T3 (SUSAC et al., 2003). Entretanto, neste trabalho (SUSAC et al., 2003) as regiões ricas em cobre estavam associadas aos intermetálicos, ao invés de depositadas sobre a liga como no presente trabalho. Esta última característica pode dificultar a adsorção das moléculas de silano, uma vez que as partículas de cobre redepositadas após o ataque da liga com HAc estão fracamente aderidas à superfície. Além do mais, estes autores (SUSAC et al., 2003) detectaram que a adsorção ocorria nestes sítios preferenciais principalmente quando a liga de Al estava recoberta com um filme de óxido relativamente espesso. Entretanto, encontra-se também documentado na literatura que a hidrólise dos silanos e a condensação dos grupos silanol são aceleradas em meios alcalinos (ZHU, 2005), assim, é possível que o fenômeno observado por Susac et al. (2003) tenha sido gerado pelo aumento do pH nestas regiões (gerado pela elevada atividade catódica sobre os intermetálicos) e não pelo maior teor em cobre das mesmas. Na Figura 4.1 o efeito benéfico da etapa de cura sobre o comportamento eletroquímico da liga revestida com BTSE é evidenciado pela impedância mais elevada exibida pela amostra curada. A pequena diferença encontrada entre as duas

amostras pode ser atribuída às condições de cura não muito severas empregadas nesta etapa (o efeito do tempo de cura sobre as propriedades da camada de silano serão evidenciados no item 4.3), e a um eventual envelhecimento da amostra não curada, pois, como já destacado na revisão de literatura a reticulação da camada de silano também pode ocorrer quando a mesma é exposta ao ar (SCHAFTINGHEN et al., 2004), embora este processo seja incompleto. Neste ponto relembramos que, para a construção da célula utilizada, era necessário um período de 24 horas para secagem da cola.

Os diagramas de impedância apresentados na Figura 4.1 são típicos do Al revestido com silano. Como já discutido na revisão de literatura (ZHU; VAN OOIJ, 2003b; FRANQUET et al., 2003c; FERREIRA et al., 2004; CABRAL et al., 2005a; MONTEMOR et al., 2006a; TRABELSI et al., 2006), no diagrama de Nyquist, o arco capacitivo em altas frequências (AF) está associado à presença da camada de silano. Porém, uma análise do diagrama de ângulo de fase de Bode nos revela que duas constantes de tempo podem ser associadas claramente a este arco. Van Ooij (OOIJ, 2001) e Zhu (ZHU, 2003) explicaram tal resposta pela existência de uma camada interfacial, que poderia ser a responsável pela resposta em mais baixas frequências deste arco (MF). Assim, referindo-se ao arco capacitivo AF, a constante de tempo em frequências mais elevadas está associada à rede de silano, enquanto a outra constante de tempo, em médias frequências (MF), representa a resposta de uma camada intermediária, incluindo uma resposta mista da camada de óxido de Al e das ligações metalo-siloxano, o que é amplamente aceito na literatura científica para camadas de silanos formadas sobre ligas de Al (ver revisão da literatura, item 2.6.1). O arco capacitivo em baixas frequências (BF) representa a resposta da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de cargas.

A camada de silano formada sobre a amostra coberta com a lama rica em cobre, na região AF, exibiu um arco capacitivo cujo ângulo de fases associado apresenta-se bastante deformado, podendo ser atribuído à sobreposição das duas camadas descritas anteriormente. Zhu e Van Ooij (2004) também encontraram este tipo da resposta para alguns silano sobre a liga Al 2024-T3. Neste estudo (ZHU, VAN OOIJ, 2004) foi verificado que as amostras que exibem tal resposta possuem uma resistência à corrosão muito mais baixa do que aquelas que apresentam duas constantes de tempo mais definidas no domínio AF. Os autores associaram este comportamento a uma ligação deficiente entre a camada de silano e a superfície do metal. A Figura 4.2 apresenta, respectivamente, micrografias obtidas por SEM das camadas de silano formadas sobre amostras com (A) e sem (B) enxágüe da camada rica em cobre após o ataque

em solução de HAc. As micrografias mostram claramente que a camada de silano representada na Figura 4.2(A) é mais compacta e homogênea. Análises do teor de Si por EDS semiquantitativo em três diferentes regiões das amostras mostraram que a quantidade deste elemento presente na superfície da amostra cuja lama rica em cobre foi removida era aproximadamente duas vezes maior que na amostra com a presença da lama.

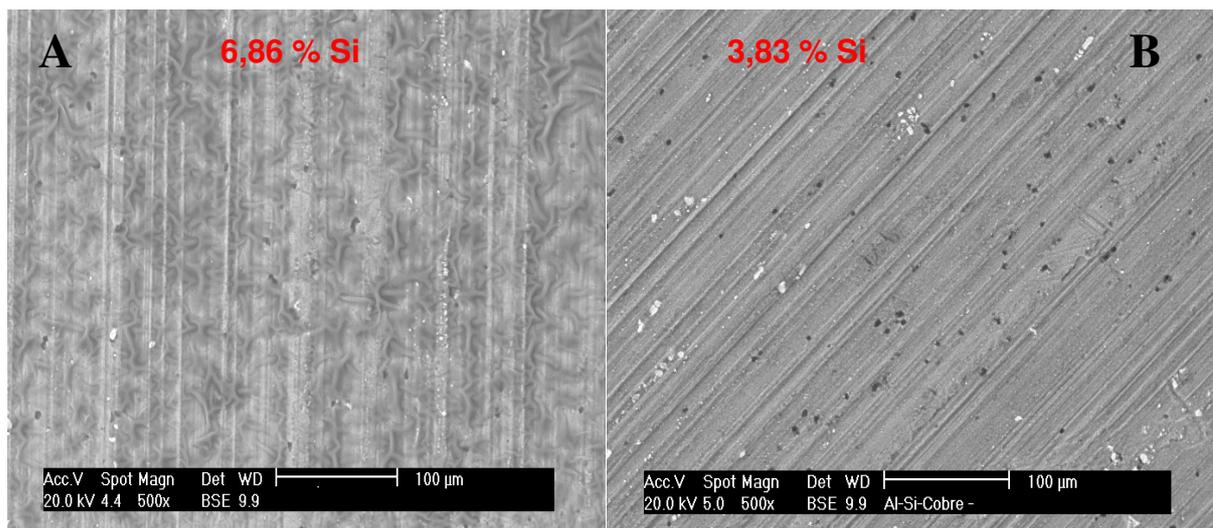


Figura 4.2 - Micrografias obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 após ataque com NaOH 0,5M (2 min.) + HAc 0,5M (5 min.), com camada de silano. Amostra enxaguada (sem lama rica em cobre) (A) e não enxaguada (com lama rica em cobre) (B). Aumento de 500X. Cura a 100° C por 10 minutos.

Mesmo considerando que, no presente trabalho, ocorreu apenas uma ligeira diminuição no valor do módulo da impedância para a amostra coberta com a lama escurecida rica em cobre em comparação com as amostras para as quais esta lama foi removida (Figura 4.1), as evidências experimentais, principalmente de caracterização microestrutural e a região AF do diagrama de ângulo de fases de Bode, mostram que a camada de silano formada sobre a amostra enxaguada possui melhores características. Em virtude disto decidimos continuar nossa investigação com os silanos somente com amostras nesta última condição. Assim, daqui por diante, a lama rica em cobre será sistematicamente removida da superfície de todas as amostras pré-tratadas com HAc antes da aplicação da camada de silano.

4.2 Comparação do comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1M e no PCA, para a liga Al 2024-T3 com camada de silano após tratamento com NaOH ou NaOH+HAc

De acordo com o que tem sido publicado na literatura para diferentes metais, um dos aspectos importantes para a estabilidade e bom desempenho das camadas de silano é a formação das ligações metalo-siloxano (Me-O-Si) com o substrato metálico (ZHU; VAN OOIJ, 2003b; 2004; 2004a; PALANIVEL, 2003a; ZHU, 2005; CABRAL et al., 2005a; MONTEMOR et al., 2006a; TRABELSI et al., 2006). Para que isto ocorra de forma satisfatória é necessária a presença de um grande número de grupos hidroxila na superfície do metal, o que é favorecido por uma etapa de pré-tratamento alcalino (TEO et al., 2004; PALANIVEL et al., 2005). Durante a dissertação de mestrado realizada no laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, Palomino (PALOMINO, 2004) verificou que a imersão da liga Al 2024-T3 em um banho ácido de HAc provocava uma diminuição no teor de cobre superficial e propiciava a deposição da camada de conversão de Ce com melhor qualidade. Além do mais, este tratamento também diminuía o teor de cobre nos intermetálicos. Como se sabe, os intermetálicos ricos em cobre presentes na microestrutura da liga Al 2024-T3 são os principais responsáveis pela corrosão localizada, e este elemento, por ser bem mais nobre que a matriz, é um dos principais agentes deste comportamento (BUCHHEIT 2000a; BUCHHEIT et al., 2000b; CAMPESTRINI, 2002). Em virtude deste fato resolvemos comparar o comportamento eletroquímico das amostras recobertas com camada de BTSE obtidas sobre amostras pré-tratadas apenas com solução de NaOH ou então com NaOH e HAc (com remoção da lama rica em cobre) segundo a metodologia descrita no procedimento experimental.

A Figura 4.3 apresenta a comparação entre as respostas de impedância em solução de NaCl 0,1M, no PCA, para amostras da liga Al 2024-T3 pré-tratadas de acordo com estes dois procedimentos e revestidas com camada de BTSE. A camada de silano foi obtida por imersão durante 5 minutos dos corpos-de-prova na solução hidrolisada, e a cura foi realizada em estufa a 100°C durante 10 minutos. Os ensaios representados nesta Figura foram realizados após 72 horas de imersão em NaCl 0,1 M. Os diagramas mostram um ligeiro aumento da impedância para a amostra tratada com a solução padrão em comparação com a amostra tratada só com solução alcalina, o que pode ser atribuído a uma melhor proteção conferida pela camada de

silano. Isto fica caracterizado pela resposta mais capacitiva das duas constantes de tempo AF, relacionadas à camada de silano, indicando melhores propriedades dielétricas para a mesma.

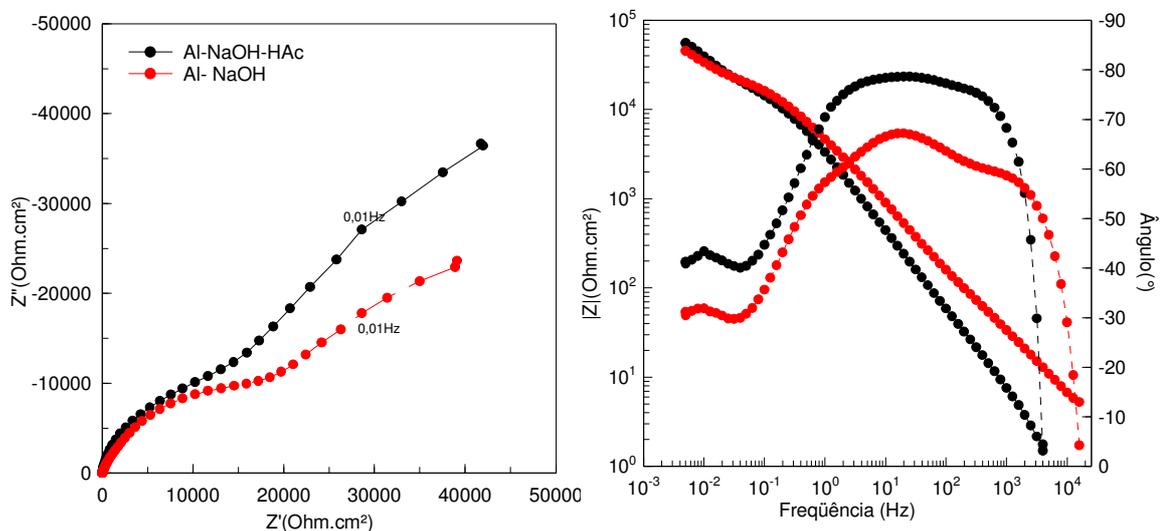


Figura 4.3 - Respostas de impedância em solução de NaCl 0,1M e no PCA para a liga Al 2024-T3 pré-tratada com NaOH ou com NaOH + HAc e revestida com camada de silano. Tempo de imersão na solução eletrolítica: 72 h. Cura durante 10 minutos a 100°C .

A Figura 4.4 apresenta a comparação entre as curvas de polarização anódica para as amostras pré-tratadas de acordo com os diferentes procedimentos discutidos neste item, as curvas foram obtidas após o término dos ensaios apresentados na Figura 4.3. Observa-se o estabelecimento de uma região passiva bem definida para ambas as amostras. Porém, em concordância com os resultados de EIS, a amostra tratada com NaOH + HAc apresentou uma região passiva mais extensa, um menor valor de corrente passiva e PCA mais negativo. Os menores valores de corrente passiva indicam uma atuação mais efetiva da camada de silano como barreira contra espécies agressivas. Este efeito deve ocorrer também para as reações catódicas, uma vez que houve uma diminuição do PCA, indicando que a curva catódica deve se encontrar mais polarizada na amostra pré-tratada com as duas etapas. Ressalte-se que, por se tratar de uma fase preliminar do trabalho experimental não foram obtidas curvas catódicas para estas amostras.

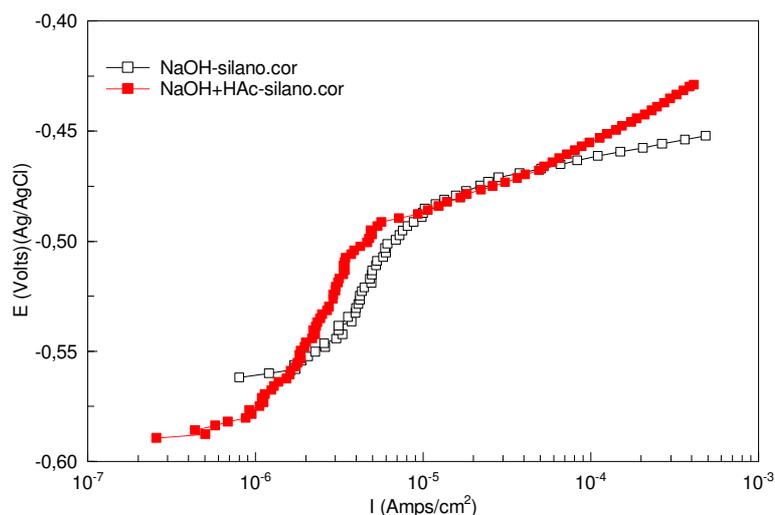


Figura 4.4 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, em solução de NaCl 0,1M e no PCA para a liga Al 2024-T3 pré-tratada com NaOH ou com NaOH + HAc e revestida com camada de silano. Curvas obtidas após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 4.3. Cura durante 10 minutos a 100° C.

Visando uma melhor compreensão da influência dos dois pré-tratamentos (NaOH ou NaOH + HAc) sobre a proteção conferida pela camada de silano ao substrato, foram realizados mapeamentos elementares, por EDS, da distribuição dos diferentes elementos sobre a superfície das amostras revestidas com a camada de silano. Os resultados encontram-se apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6 para uma amostra pré-tratada apenas com NaOH e com NaOH + HAc, respectivamente. Para ambas as Figuras: (a) corresponde à imagem da região analisada, e (b), (c) e (d) mostram o mapeamento do Fe, Mg e Si, respectivamente. Os mapeamentos do Fe e do Mg foram adicionados a fim de caracterizar os dois tipos principais de intermetálicos presentes na microestrutura da liga: Al-Cu-Mg e Al-Cu-Fe-Mn. As imagens mostram que a adsorção do silano na superfície é extremamente dependente do pré-tratamento. Sendo que na amostra pré-tratada apenas com NaOH a adsorção ocorre mais fortemente na matriz do que nos intermetálicos (Figura 4.5), enquanto na amostra submetida ao pré-tratamento em duas etapas (NaOH + HAc) a adsorção ocorre preferencialmente sobre os intermetálicos e em regiões defeituosas (buracos) (Figura 4.6).

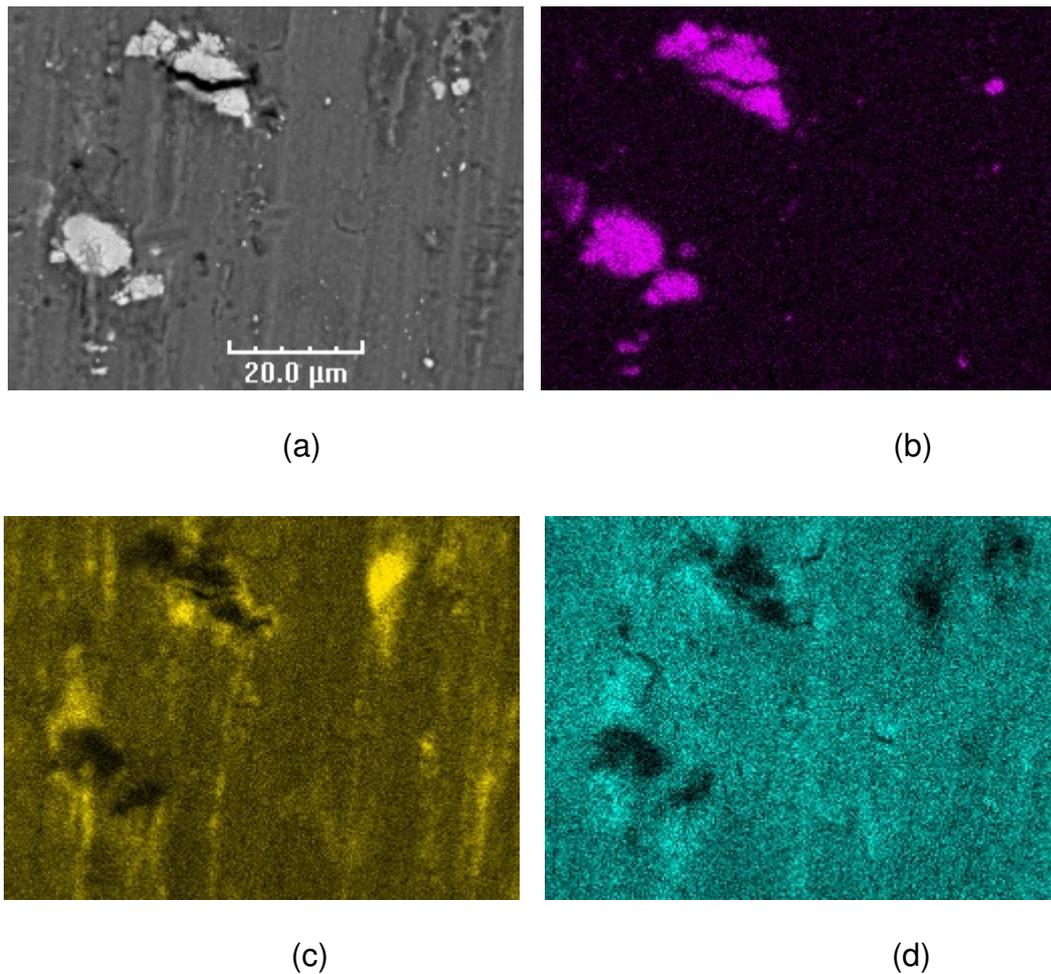
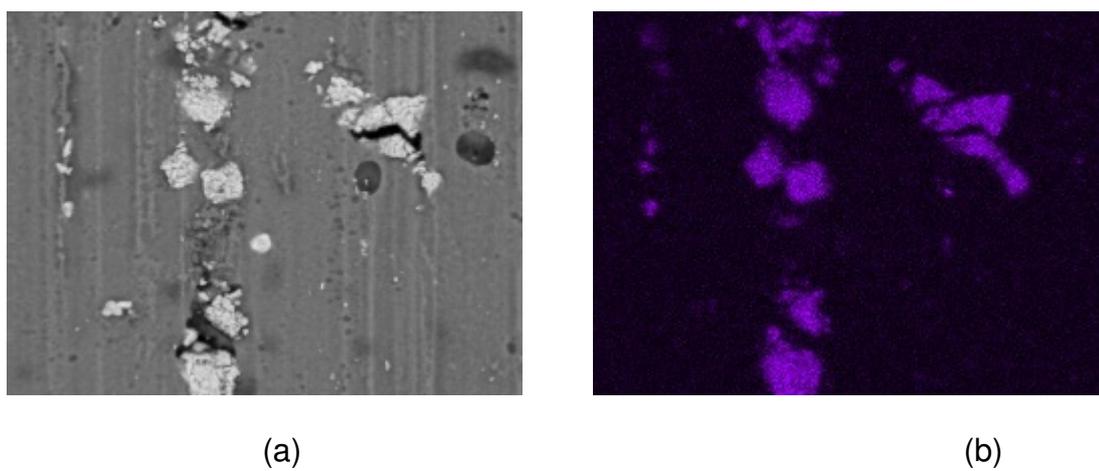


Figura 4.5 - Mapeamento por EDS da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de silano (a) região de referência (imagem por SEM); (b) mapeamento Fe; (c) mapeamento Mg; (d) mapeamento Si. Amostra pré-tratada na solução de NaOH 0,5M.



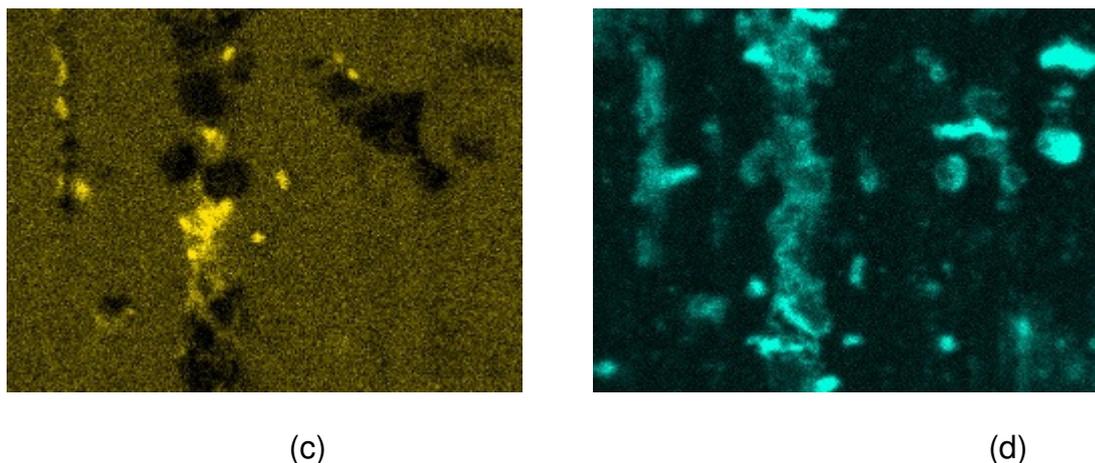


Figura 4.6 - Mapeamento por EDS da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de silano (a) região de referência (imagem por SEM); (b) mapeamento Fe; (c) mapeamento Mg; (d) mapeamento Si. Amostra pré-tratada na solução de NaOH 0,5M + HAc.

O Al é altamente sensível ao ataque alcalino (POURBAIX, 1974), assim espera-se que após o ataque cáustico somente uma camada fina de óxido cubra a superfície do eletrodo. Está documentado na literatura que durante o tratamento com silano o Al é submetido simultaneamente ao ataque, protonação e às reações de acoplamento (TEO et al., 2005). Estes processos devem ser favorecidos pela presença de óxidos finos, explicando a melhor cobertura da matriz com o silano nas amostras pré-tratadas apenas com NaOH. Por outro lado, o Al é ligeiramente sensível ao ataque por ácido acético, sendo que o cobre é muito sensível a este ácido (SCHWEITZER, 1986). Assim, é provável que os intermetálicos ricos em cobre sejam mais severamente atacados do que a matriz durante a etapa de pré-tratamento com HAc. Desta maneira, uma região mais reativa poderia estar presente acima destas partículas favorecendo o ataque e a adsorção do silano. Susac et al. (2003) verificaram que a adsorção de BTSE sobre a liga Al 2024-T3 depende da espessura da camada do óxido. Estes autores relataram que, para amostras recentemente polidas, a adsorção ocorre preferencialmente na superfície da liga e sobre os intermetálicos, sendo mais fraca nas vizinhanças destes últimos. Adicionalmente, quando óxidos mais espessos estavam presentes a adsorção nos intermetálicos foi intensificada (SUSAC et al., 2003). Nossos resultados encontram-se em concordância com aqueles publicados por Susac et al. (2003).

Dando continuidade à investigação sobre a influência do pré-tratamento na adsorção do BTSE à superfície do Al 2024-T3, análises pontuais por EDS foram realizadas sobre intermetálicos específicos de uma amostra revestida com BTSE e curada a 100°C durante 10 minutos, após ter sido submetida ao pré-tratamento em duas etapas (NaOH + HAc), sendo

que, diferentemente dos resultados apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, desta feita, as amostras não foram previamente polidas. As regiões analisadas encontram-se apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, onde também estão indicados os pontos sobre os quais foram realizadas as análises.

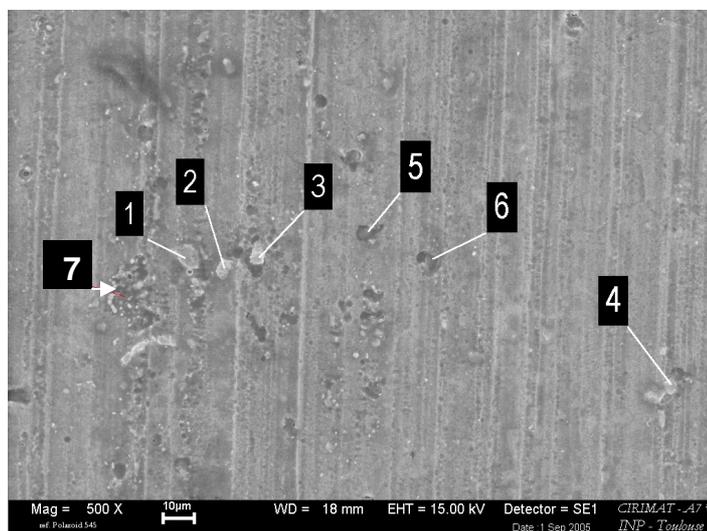


Figura 4.7 - Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE. Os números indicam os intermetálicos que foram analisados por EDS. Aumento de 500X. Amostra pré-tratada em duas etapas: NaOH + HAc. Cura durante 10 minutos a 100° C.

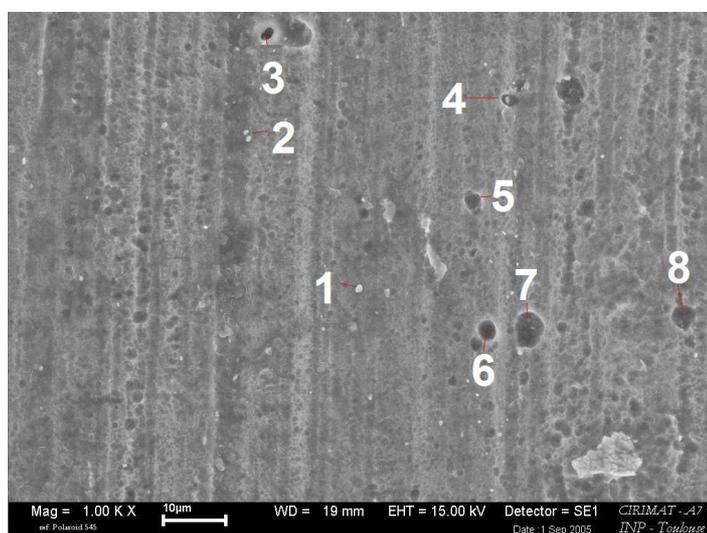


Figura 4.8 - Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE. Os números indicam os intermetálicos que foram analisados por EDS. Aumento de 1000X. Amostra pré-tratada em duas etapas: NaOH + HAc. Cura durante 10 minutos a 100°C.

A Tabela 4.1 apresenta os teores dos diversos elementos, em porcentagem atômica, determinados por EDS semiquantitativo, nos diferentes pontos identificados na Figura 4.7. Nesta Tabela, a análise G foi obtida sobre toda a região apresentada. Na Figura os pontos de 1

a 6 correspondem a intermetálicos, enquanto o ponto 7, aparentemente, está associado a um buraco. Sobre os intermetálicos 1, 2 e 3 (identificados como Al, Cu, Fe, Mn tanto pela forma como pelo elevado teor nestes dois últimos elementos), o teor de Si apresentou-se inferior ao encontrado sobre a matriz (análise G), indicando que não existe adsorção preferencial dos silanos sobre estas partículas. Poderíamos, inclusive, dizer que a adsorção de silanos é menos intensa sobre as mesmas. Por outro lado, nas regiões de 4 a 7 o teor de Si foi bastante intenso, e, pelo elevado teor em Mg, são regiões onde existem ou existiam partículas Al-Cu-Mg. Nas regiões referentes às partículas 5, 6 e 7 o que se observa é um grande ataque da partícula, o que é perfeitamente possível devido à acidez da solução de HAc e de silano. Nestas regiões formaram-se buracos que podem ter armazenado a solução de silano, contribuindo para aumentar ainda mais o sinal relativo ao Si. Entretanto a partícula 4 ficou relativamente intacta, e caracteriza bem a adsorção preferencial dos silanos sobre os intermetálicos Al-Cu-Mg.

Tabela 4.1 Análises por EDS nos intermetálicos identificados na Figura 4.7 (at %).

Intermetálico	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	O
1	50,47	1,92	16,51	4,61	3,37	1,03	22,1
2	63,07	0,72	18,94	5,57	3,12	0	8,58
3	50,39	1,65	17,06	4,78	2,49	2,15	21,49
4	12,7	20,79	1,67	0,23	0,02	8,41	56,19
5	10,27	31,57	1,24	0,4	0,12	4,52	51,87
6	55,23	15,53	2,2	0,4	0,09	2,5	24,05
7	67,48	5,25	6,36	0,18	0,21	4,47	16,06
G	88,13	2,02	2,14	0,04	0,30	1,19	6,18

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das análises por EDS semi-quantitativo (em percentagem atômica) realizadas sobre as regiões identificadas na Figura 4.8. Como anteriormente estas regiões foram escolhidas de maneira a coincidirem com defeitos na matriz subjacente (intermetálicos ou buracos). Pela análise elementar, as partículas que permaneceram relativamente intactas (1 a 4) foram identificadas como Al-Cu-Fe-Mn ou então Al-Cu (partícula 3). Sobre as mesmas não houve adsorção preferencial do silano. Por sua vez, as regiões de 5 a 8, aparentemente representam buracos, e o teor elevado de Si deve estar associado ao aprisionamento de silano no interior destes defeitos.

Tabela 4.2 - Análises por EDS nas regiões identificadas na Figura 4.8 (at %).

Intermetálico	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	O
1	57,99	1,58	10,32	2,77	1,36	1,36	24,61
2	57,99	1,35	9,81	3,09	0,99	1,03	25,73
3	92,86	0,25	3,63	0,1	0,57	1,13	1,45
4	67,18	1,79	10,16	2,83	1,32	1,51	15,22
5	79,4	3,05	2,26	0,04	0,14	1,98	13,12
6	74,28	6,75	1,71	0,01	0,3	0,86	16,08
7	71,91	4,73	1,4	0,03	0,25	1,84	19,84
8	72,59	3,75	1,76	0,18	0,32	2,16	19,23

Apesar das diferenças nos sítios de adsorção preferencial para os dois diferentes tratamentos: NaOH e NaOH + HAc, as análises globais por EDS semiquantitativo não mostraram grandes diferenças entre as quantidades de Si para as duas amostras (teores de aproximadamente 3,7 % em porcentagem atômica). Porém, visto que os intermetálicos são as principais regiões para o início do ataque localizado nestas ligas, é vantajoso utilizar um pré-tratamento que favoreça a formação de camadas protetoras sobre os mesmos, assim foi decidido que o pré-tratamento padrão a ser adotado no presente trabalho antes da obtenção da camada de silano seria o seguinte: ataque em NaOH 0,5 M durante 2 minutos, seguido de ataque em HAc 0,5 M durante 5 minutos com enxágüe vigoroso para a remoção da camada de Cu depositada durante o ataque ácido, passando este pré-tratamento a ser denominado pré-tratamento padrão daqui por diante.

4.3 Efeito do tempo de cura sobre a formação da camada de silano

Uma vez decidido o tipo de pré-tratamento a ser empregado antes da obtenção da camada de BTSE, foi investigado o efeito do tempo de cura sobre a resposta eletroquímica de amostras da liga Al 2024-T3 imersas em solução de NaCl 0,1 M. A Figura 4.9 apresenta a resposta de impedância para amostras curadas a 100°C durante 10 e 30 minutos e por 1, 2, 6, 12 e 24 horas. Todos os diagramas foram obtidos após 72 horas de ensaio. Verifica-se um aumento progressivo da impedância com o aumento do tempo de cura, que se deve, provavelmente, à melhoria das propriedades barreira do filme devido à maior reticulação, como evidenciado pelo comportamento AF dos ângulos de fase, que apresentam uma resposta mais capacitiva e iniciando em frequências mais elevadas à medida que o tempo de cura é aumentado. Os diagramas de ângulo de fases para todas as amostras, exceto para a amostra

curada por apenas 10 minutos, apresentam claramente três constantes de tempo. Sendo as duas constantes de tempo AF associadas à camada de silanos (como já discutido para a Figura 4.1) e aquela em mais baixa frequência aos processos interfaciais. O fato desta última constante de tempo apresentar-se na mesma faixa de frequência, independentemente do tempo de cura, indica que a o filme de silano atua apenas como uma barreira física aos agentes agressivos (PALANIVEL, 2003a; ZHU, 2005; CABRAL et al., 2005a), não agindo sobre o mecanismo das reações interfaciais. Finalmente, verifica-se também que a impedância das amostras curadas durante 12 e 24 horas é aproximadamente 3 vezes maior do que para a amostra curada durante 10 minutos. Segundo van Ooij e Zhu (2001), a formação de uma rede de siloxano densa, responsável pela boa proteção à corrosão, é acelerada pelo aumento da temperatura de cura, porém este efeito também pode ser obtido aumentando o tempo de cura em uma determinada temperatura, como verificado na Figura 4.9. Estes ensaios também demonstraram que, dependendo das condições, a reticulação da camada de silano pode ser um processo bastante lento.

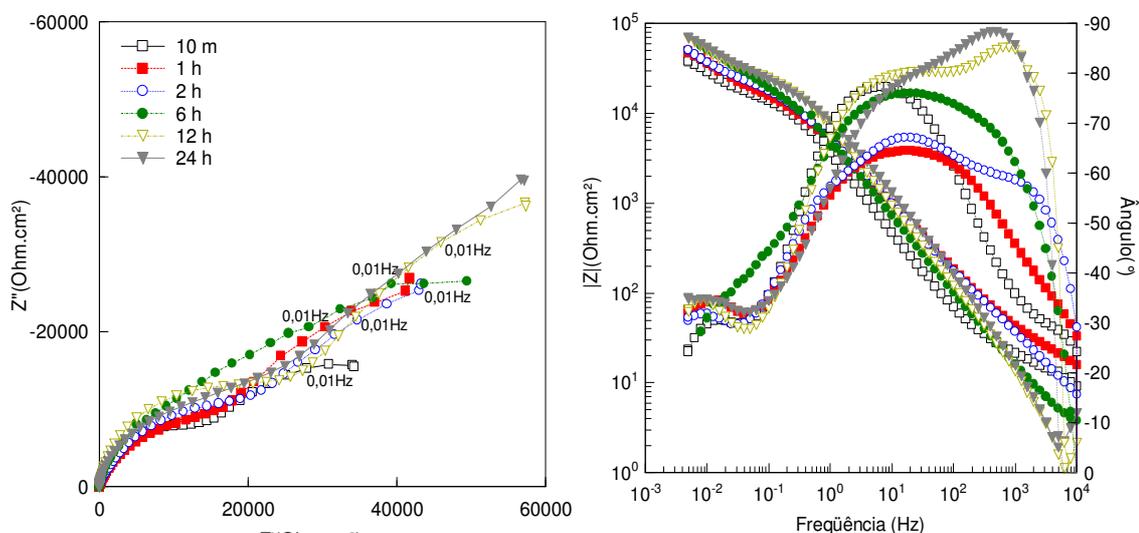


Figura 4.9 - Resposta de impedância em solução de NaCl 0,1M para a liga Al 2024-T3 coberta com filme de silano curado por diferentes períodos de tempo. Amostras submetidas ao pré-tratamento padrão. Temperatura de cura de 100° C. Tempo de imersão 72h.

A Figura 4.10 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas imediatamente após o término dos experimentos de impedância apresentados na Figura 4.9. Em concordância com estes resultados (Figura 4.9), a amostra curada durante 24 horas apresentou menor corrente passiva, assim como um domínio passivo mais extenso, confirmando a melhor resistência à corrosão. O fato da corrente passiva diminuir com o aumento do tempo de cura indica que a

reticulação da camada de silano ajuda substancialmente na proteção do substrato, impedindo o aceso das espécies agressivas à superfície do metal, mesmo sob condições mais agressivas que no PCA. Outra característica encontrada foi a diminuição do PCA à medida que o tempo de cura foi aumentado, evidenciando que a presença da camada de silano deve também bloquear a ocorrência das reações catódicas.

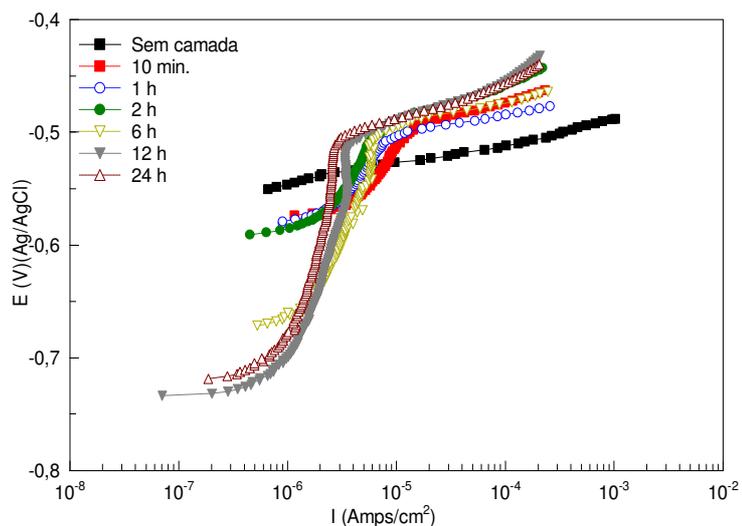


Figura 4.10 - Curvas de polarização anódica em solução de 0,1M para a liga de Al 2024-T3 revestida com filme de silano curado por diferentes intervalos de tempo. Curvas obtidas após o término dos experimentos de impedância apresentados na Figura 4.9.

Na Figura 4.11 são apresentadas as imagens obtidas com câmara digital das superfícies das amostras da liga Al 2024-T3 ao final dos ensaios de polarização anódica apresentados na Figura 4.10. Podemos observar claramente que a amostra sem camada encontra-se intensamente atacada. Porém, para as amostras recobertas com a camada de silano a deterioração diminui à medida que aumenta o tempo de cura.

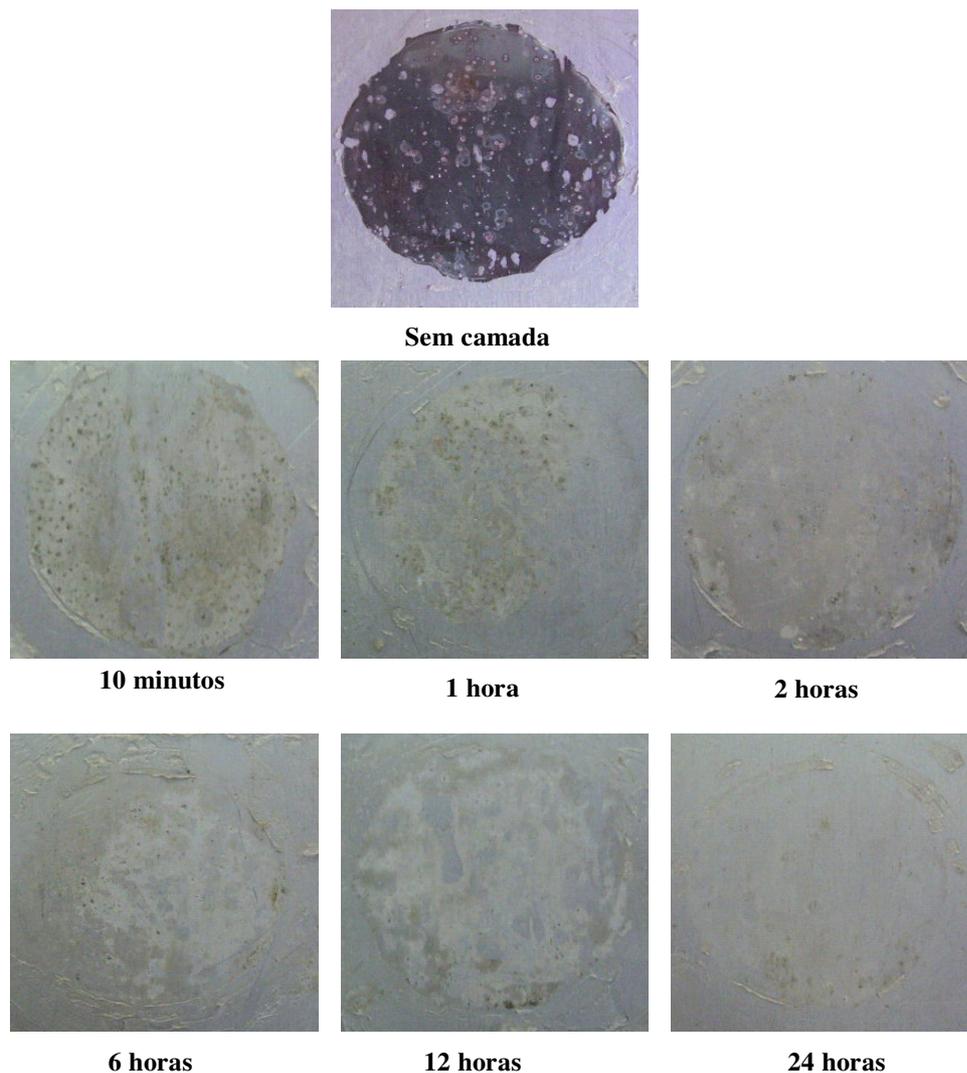


Figura 4.11 - Imagens da região exposta ao eletrólito obtidas com câmara digital após o término dos ensaios de polarização apresentados na Figura 4.10.

4.4 Caracterização estrutural e química das camadas de silano curadas durante diferentes intervalos de tempo (100° C)

Na Figura 4.12 são apresentadas as micrografias, obtidas por SEM, de amostras revestidas com camada de BTSE e submetidas aos diferentes tempos de cura apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 ($T = 100^{\circ} \text{C}$). Também é apresentada, para efeito de comparação, a amostra sem camada, Figura 4.12 (A), que exhibe numerosas partículas intermetálicas de formas irregulares, marcas de laminação e também um grande número de cavidades que devem ter sido originadas durante a etapa de laminação (PALOMINO, 2004). Avaliando as imagens apresentadas podemos observar que, mesmo após tempos longos de cura, os intermetálicos ainda são visíveis na matriz subjacente, mostrando que a camada de silano não é espessa. A

Figura 4.13 apresenta uma comparação da intensidade dos picos de Si para as amostras apresentadas na Figura 4.12. Verifica-se claramente que os picos das amostras submetidas a um maior tempo de cura são mais intensos. Está documentado na literatura que a cura da camada de silano causa uma compactação da mesma (reticulação e densificação) provocando, ao mesmo tempo, uma diminuição em sua espessura (OOIJ et al., 2000; FRANQUET et al., 2001; DEFLORIAN et al., 2006), o aumento da intensidade dos picos de Si com o aumento do tempo de cura deve ser consequência deste processo, com a consequente melhoria das propriedades anticorrosivas da camada, como demonstrado nos ensaios eletroquímicos.

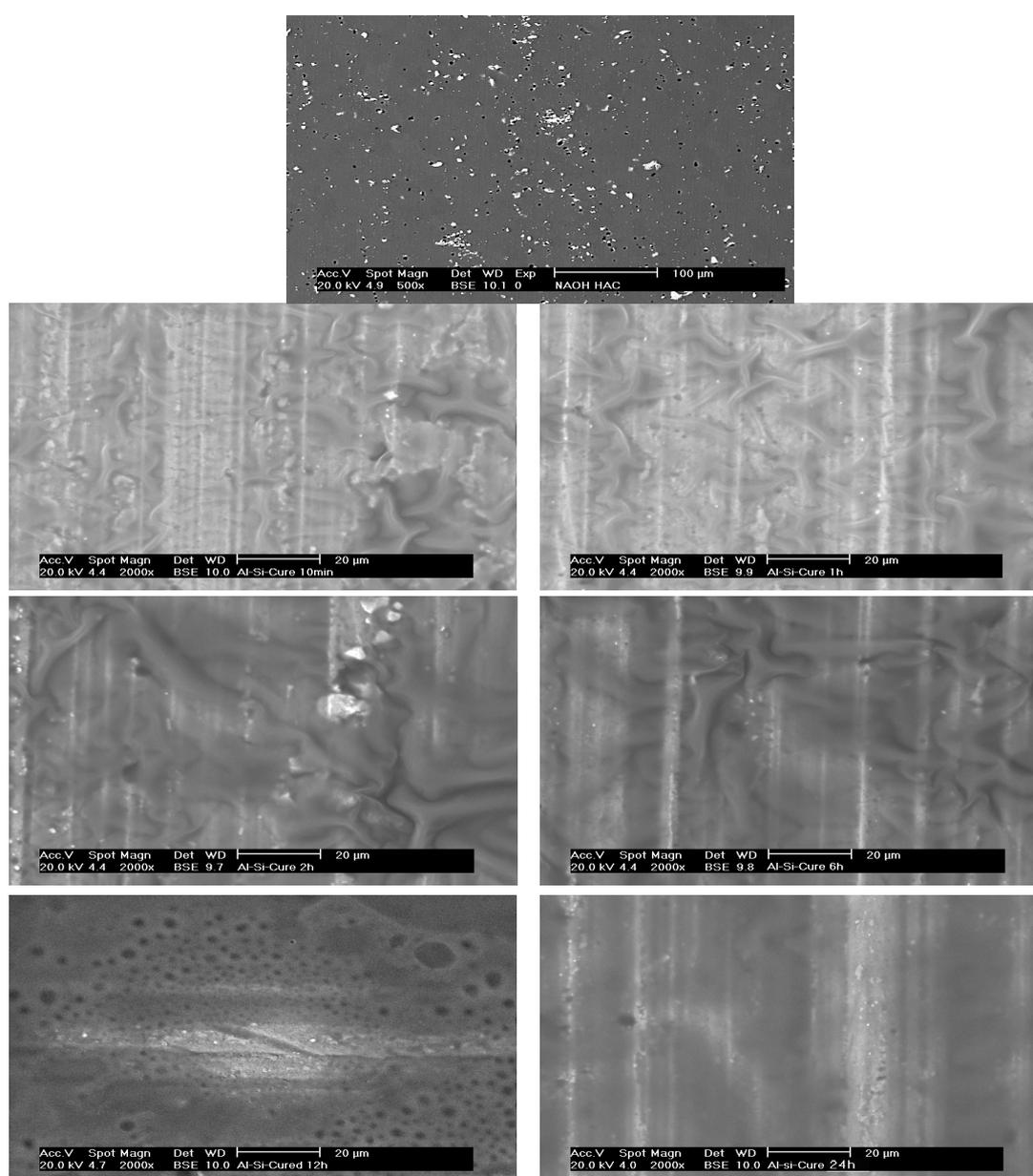


Figura 4.12 - Micrografias por SEM da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE e curada por diferentes intervalos de tempo. (A) Sem camada (após pré-tratamento); (B) 10 minutos; (C) 1 hora; (D) 2 horas; (E) 6 horas; (F) 12 horas; (G) 24 horas de cura. $T = 100^{\circ} \text{C}$.

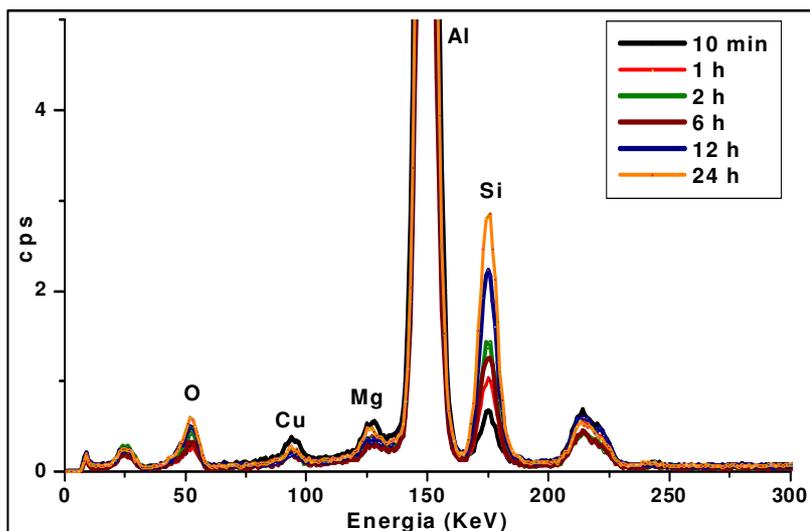


Figura 4.13 - Intensidade do pico de Si no espectro de EDS de amostras de Al 2024-T3 cobertas com filme de BTSE curado durante diferentes períodos: (—) 10 minutos; (—) 1 hora; (—) 2 horas; (—) 6 horas; (—) 12 horas; (—) 24 horas de cura. $T = 100^{\circ} \text{C}$.

Visando melhor detalhar a formação da camada de BTSE sobre a liga Al 2024-T3, a superfície da liga com e sem a camada de silano foi observada por AFM. Em virtude da necessidade de dispormos de uma superfície lisa para a observação por esta técnica foram utilizadas amostras polidas. A Figura 4.14 apresenta as imagens. Assim como observado por SEM (PALOMINO, 2004), o mapa de morfologia obtido por AFM apresentou regiões com intermetálicos isolados e outras com intermetálicos agrupados, já as regiões mais escuras são as cavidades deixadas pelos intermetálicos arrancados pelo pré-tratamento. Na imagem selecionada é possível observar regiões com contrastes mais acentuados, pontos com mais brilho e regiões semelhantes a “sombras”. Estas regiões estão indicadas, respectivamente, como (1) e (2), na Figura. Estes detalhes representam a presença de um intermetálico maior e de uma cavidade respectivamente.

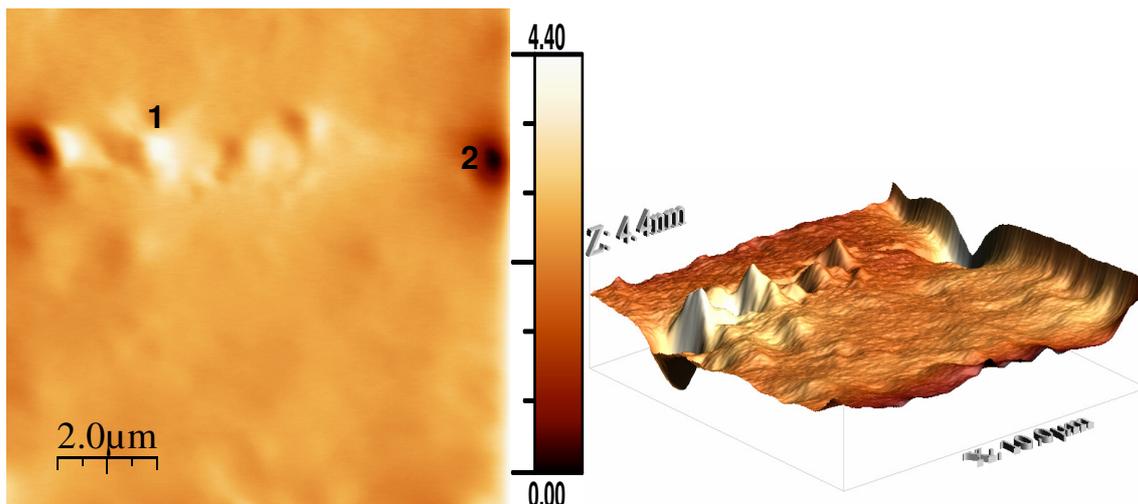


Figura 4.14 - Imagem AFM em 2D e 3D da liga Al 2024-T3 após polimento.

A Figura 4.15 apresenta as imagens de AFM obtidas na superfície da amostra da liga Al 2024-T3 coberta com a camada de BTSE. A amostra foi curada por 10 minutos a 100°C. A Figura comprova que a camada formada é heterogênea, com uma espessura de filme que não cobre completamente os intermetálicos. Este detalhe é observado na imagem de 3D. Os diferentes contrastes apresentados na Figura em 2D mostram que a camada apresenta regiões com diferentes alturas sobre a superfície, o que pode estar relacionado aos intermetálicos subjacentes uma vez que os mesmos se apresentam protuberantes (PALOMINO, 2004).

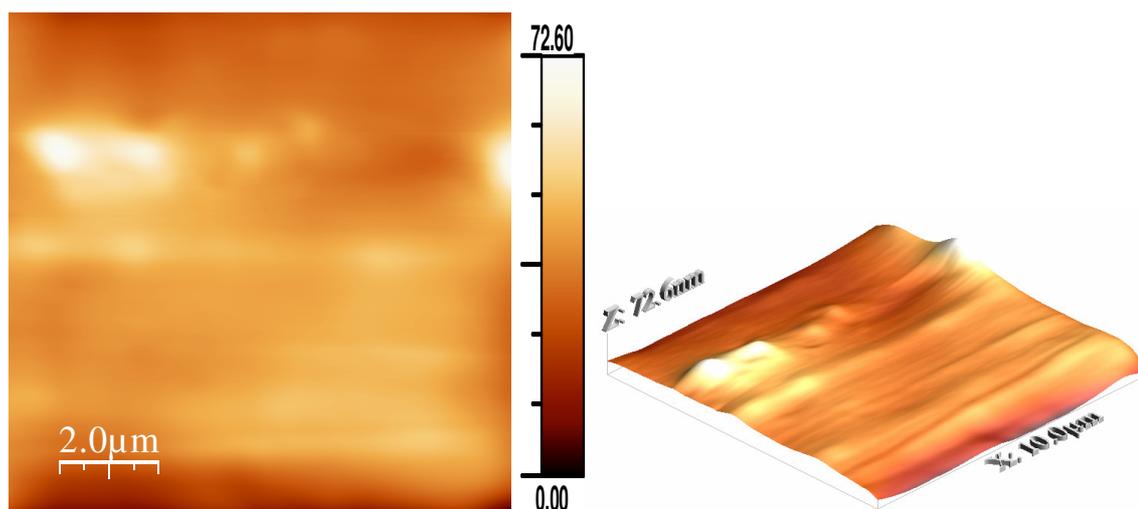


Figura 4.15 - Imagem AFM em 2D e 3D da liga Al 2024-T3 revestida com silano (BTSE). Amostra curada por 10 minutos a 100°C

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores dos ângulos de contato obtidos para amostras revestidas com silano curado por diferentes intervalos de tempo a 100°C. Os resultados apresentam a média de 5 medidas. Como já apresentado na revisão de literatura, a medida do ângulo de contato permite avaliar o grau de hidrofobicidade de uma superfície (HIEMENZ, 1997; MITTAL, 2003). Pelos valores da Tabela é possível observar que os ângulos de contato (θ) aumentam com o tempo de cura da camada de BTSE, o que indica uma superfície mais hidrofóbica, ou seja, menor é a afinidade da superfície com o eletrólito, indicando melhoria das qualidades protetoras com o aumento do tempo de cura (devidamente verificado nos ensaios eletroquímicos). Como documentado na literatura (OOIJ et al., 2000; FRANQUET et al., 2001; ZHU et al., 2003b; CABRAL et al., 2005b), a cura por tempos mais longos diminui a presença dos grupos hidrofílicos (Si-OH), formando um retículo de ligações Si-O-Si, que possui características hidrofóbicas. A compactação da camada também deve contribuir para este efeito, pois teremos uma maior quantidade de grupos hidrofóbicos por unidade de área.

Tabela 4.3 - Resultados das medidas de ângulo de contato das monocamadas de BTSE curadas por diferentes tempos. Temperatura de cura 100°C. Média de 5 medidas.

Tempo de cura	Ângulo de contato
10 min.	68 ± 0,3
30 min.	74 ± 0,2
1h	75 ± 0,2
2 h	76 ± 0,1
6 h.	78 ± 0,3
12 h.	80 ± 0,1
24 h.	83 ± 0,1

O estado químico do filme de silano foi caracterizado por análises de FT-IR e de XPS. Inicialmente, para adquirir um maior conhecimento sobre os principais grupos presentes nos filmes de silano, espectros de amostras curadas e não curadas do filme sem o substrato (*free standing films*) foram obtidos. Para isto, a solução de silano BTSE foi colocada para secar num plástico, colocado dentro de uma placa de Petri, no ambiente do laboratório. Após a secagem uma parte foi colocada num vidro de relógio na estufa para a cura por 10 minutos a 100°C e a outra parte não foi curada. Os espectros no infravermelho para estas duas amostras estão apresentados na Figura 4.16, enquanto a Tabela 4.4, obtida na literatura, apresenta as principais bandas de absorção presentes no espectro com suas respectivas associações.

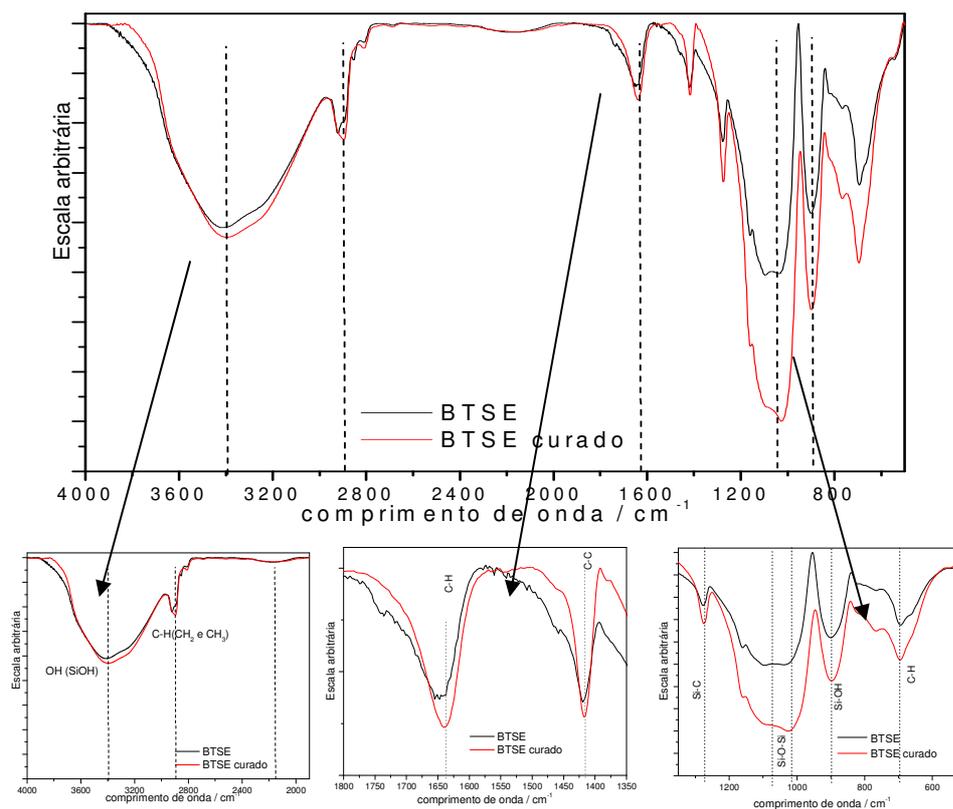


Figura 4.16 - Espectro de infravermelho para amostras de BTSE sem e com cura. Filmes livres solidificados sem a presença do substrato (*free standing films*).

Tabela 4.4 - Bandas de absorção no infravermelho do BTSE (SILVERSTEIN, 1979); (VAN OOIJ; ZHU, 2001); (MONTEMOR et al., 2004a); (FRANQUET et al., 2003a; 2003b).

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Atribuição do grupo
700-800	Estiramento C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)
890-920	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C ₂ H ₅ dos grupos não hidrolisados
1000-1250	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas (pico duplo)
1300-1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
1700-1750	Deformação axial de C=O (ácido acético)
1750-1780	Deformação axial de C=C-Si
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH

Na Figura 4.16, a banda intensa com pico duplo em 1020 e 1130 cm^{-1} corresponde ao retículo denso formado pelas ligações Si-O-Si (FRANQUET et al., 2003c; ZHU, 2005). Pode-se observar que a amostra curada apresenta maior intensidade nesta banda que a amostra não curada. Isto indica melhor reticulação, e, conseqüentemente, melhores propriedades barreira, como verificado nos ensaios eletroquímicos (Figura 4.1). Por outro lado, as bandas em 3330 e 870 cm^{-1} são características da deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura. De acordo com a Tabela 4.4, a banda característica dos grupos etóxi não hidrolisados situa-se em um comprimento de onda entre 900-960. Nos resultados apresentados na Figura 4.16 nenhum pico definido foi identificado nesta região, mesmo para a amostra não curada. As condições de cura adotadas para estes experimentos foram extremamente brandas, assim não se espera uma hidrólise completa do silano. Isto indica que, provavelmente, este pico deve ter sido mascarado pela intensidade dos dois picos adjacentes: estiramento Si-O (Si-OH) em 890-920 e estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas, em 1000-1250. As demais bandas identificáveis no espectro correspondem a respostas da cadeia orgânica do filme.

A Figura 4.17 apresenta os espectros no infravermelho para amostras curadas por diferentes intervalos de tempo. Para estes ensaios os resultados foram obtidos a partir das camadas depositadas sobre o substrato da liga. Avaliando os espectros nota-se que as amostras recobertas com BTSE apresentam as bandas de absorção na mesma faixa de números de onda (λ) daqueles apresentados na Tabela 4.4, indicando que a presença do substrato não altera a estrutura química do filme. Percebe-se também que a intensidade da banda em torno de 1030 cm^{-1} (estiramento Si-O nas ligações Si-O-Si) aumenta com o tempo de cura. Como já destacado esta banda está associada à reticulação da camada de silano (VAN OOIJ et al., 2002; 2005; SUBRAMANIAN, 1999; FRANQUET et al., 2003c), o fato dela ser mais intensa nas amostras curadas por tempos mais longos reforça que as melhores propriedades anticorrosivas verificadas nos ensaios eletroquímicos (Figuras 4.9 e 4.10) devem-se as melhores propriedades barreira da camada. As bandas largas de absorção em 3330, 3243 e 870 cm^{-1} são características da deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura (VAN OOIJ et al., 2002; FRANQUET et al., 2003c). Neste caso, observa-se que as intensidades destas bandas diminuem com o aumento do tempo de cura, o que está de acordo com o aumento de intensidade da banda Si-O-Si associada à formação de cadeias longas (1030 cm^{-1}) (detalhes na Figura 4.17).

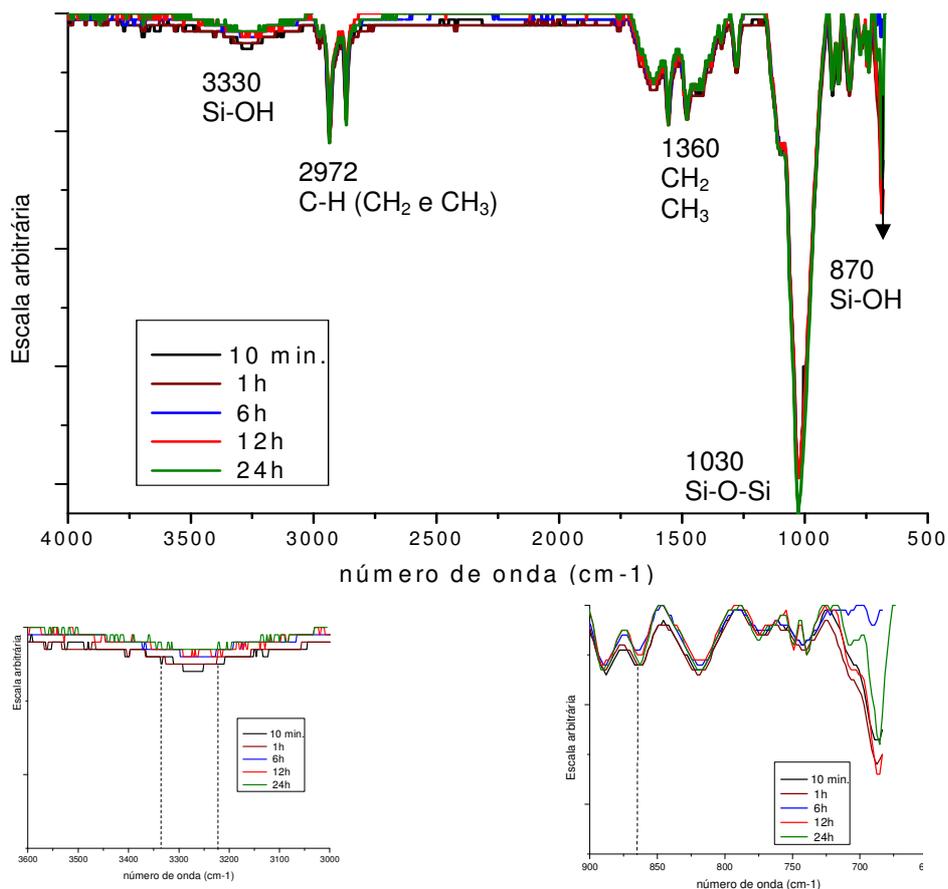


Figura 4.17 - Espectros no infravermelho das amostras da liga Al 2024-T3 recobertas com camada de BTSE curadas na estufa a 100°C por diferentes tempos. No detalhe bandas relativas à ligação Si-O-Si.

A análise por XPS da camada de silano curada revelou, em concordância com as imagens de SEM (Figura 4.12) e de AFM (Figura 4.15), que a distribuição de espessura da camada não é muito homogênea. Sinais de Al foram claramente encontrados nas amostras, indicando que, mesmo quando recentemente preparadas, pequenas regiões do substrato permanecem ainda descobertas. Conseqüentemente, para a avaliação dos dados, um modelo estrutural consistindo em uma camada com espessura infinita, mas não necessariamente contínua sobre o substrato, foi usado. A Tabela 4.5 resume os dados de composição química.

Tabela 4.5 – Composição nominal da amostra com silano curado sobre a liga Al 2024-T3 (% atômico). Cura a 100° C por 10 minutos.

Tempo de remoção (min.) Sputtering	C	O	Si	Al	Cu
0	54	33	12	1	-
6	33	42	21	4	-
60	23	43	21	11	2
150	20	40	18	19	3

Como os dados na Tabela 4.5 indicam, o índice de C diminui significativamente após alguns minutos de *sputtering* (desbaste), devido à remoção de poucos nanômetros da camada contaminada por hidrocarbonetos, que está naturalmente presente em quase todos os materiais expostos às condições atmosféricas. A porcentagem de O e de Si inicialmente aumenta quando a contaminação na parte externa da camada de silano é removida. Entretanto, após uma determinada quantidade de remoção, o sinal do C e do Si diminuem, enquanto sua relação permanece constante. Esta etapa corresponde à remoção gradual da camada de silano da superfície do substrato, que é evidenciada também pelos sinais crescentes do Al. A relação entre as quantidades de átomos de C e de Si nesta etapa é praticamente a mesma, indicando que a composição da camada de silano é homogênea em sua profundidade. Por outro lado, a atribuição do sinal de O não pode ser empregada para a avaliação da composição da camada, já que o substrato (na forma de óxido de Al) e a camada de silano oferecem contribuições para o sinal deste elemento. O índice de cobre no substrato é ao redor 10-15% atômico, que é muito maior do que a porcentagem nominal deste elemento na matriz da liga. Duas hipóteses foram levantadas para explicar este teor: (1) que a superfície do substrato permanece claramente enriquecida em cobre mesmo levando-se em conta que a camada escura rica em cobre foi removida, (2) fortuitamente as análises foram realizadas em regiões localizadas sobre intermetálicos ricos em cobre, os quais são abundantes na microestrutura da liga. O efeito do ataque da matriz de Al pela solução de silano também não pode ser desconsiderado para explicar este último resultado.

4.5 Conclusões parciais

Os resultados obtidos nesta etapa nos permitem retirar as seguintes conclusões:

- Os ensaios de EIS mostram claramente que a presença da camada de silano provoca um aumento na impedância das amostras em comparação com a amostra sem camada. Os resultados mostram também que, para as amostras tratadas com HAc, os valores de impedância são ligeiramente mais elevados para a amostra sem cobre sobre a superfície. Por sua vez o tratamento em duas etapas (NaOH + HAc) acarretou em uma ligeira melhora do comportamento de EIS da amostra quando comparado ao tratamento em apenas uma etapa (NaOH). Estas conclusões tendo sido corroboradas

pelas curvas de polarização anódica. Estes ensaios também evidenciaram o efeito benéfico do tempo de cura sobre o comportamento anticorrosivo da camada de silano.

- As micrografias obtidas por SEM mostram claramente que a camada de silano não é uniforme (confirmada por observações por AFM), porém diferenças foram evidenciadas de acordo com o pré-tratamento empregado e também com a variação do tempo de cura. Por sua vez, os resultados do mapeamento mostram que a adsorção do silano à superfície é dependente do pré-tratamento e podem variar nas diferentes regiões da liga dependendo da presença dos intermetálicos.
- Os espectros no infravermelho evidenciaram o efeito benéfico da cura sobre a reticulação da camada de BTSE, aumentando a intensidade dos picos Si-O-Si, melhorando a reticulação da camada e, conseqüentemente a hidrofobicidade da mesma, o que foi confirmado pelas medidas de ângulo de contato.
- A análise por XPS da camada de silano revelou, em concordância com as imagens de SEM e de AFM, que a distribuição de espessura da camada não é muito homogênea. Sinais de Al foram claramente encontrados na análise superficial, confirmando que a amostra não se encontra completamente revestida pelo filme.

5 Obtenção de camadas de BTSE sobre a liga Al 2024-T3 a partir de soluções modificadas com nanopartículas sílica e/ou nitrato de cério (IV) e amônio

Nesta parte do trabalho estudamos o comportamento eletroquímico e realizamos a caracterização microestrutural de camadas de silano não funcional BTSE (bis-1,2- (trietóxi-silil) etano, modificadas com nanopartículas de sílica e/ou dopadas com sais de Ce, para a proteção contra a corrosão da liga Al 2024-T3. As investigações eletroquímicas foram realizadas usando curvas de polarização anódica e catódica assim como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Por outra parte, a caracterização microestrutural foi realizada usando a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Além do mais, a composição das camadas obtidas foi investigada utilizando análise por energia dispersiva de Raios-X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Desta maneira determinou-se a influência de cada etapa do processo de obtenção das camadas sobre a composição das mesmas, identificando modificações microestruturais e morfológicas ocasionadas por estas etapas específicas. A microscopia de força atômica (AFM) também foi utilizada para a observação da superfície e da distribuição das nanopartículas de sílica sobre as amostras com camadas de silano modificadas de acordo com os diferentes protocolos. Medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a hidrofobicidade das camadas. Ajustes dos resultados experimentais com circuito equivalente foram realizados para quantificar o efeito da adição dos diferentes agentes modificadores sobre as propriedades das camadas de silano, e também para avaliar o efeito do tempo de cura e do tempo de imersão no eletrólito teste sobre o comportamento anticorrosivo da camada modificada pela adição de nanopartículas de sílica e íons Ce.

5.1 Camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica

A Figura 5.1 compara os comportamentos de EIS de amostras da liga Al 2024-T3 recobertas com camada de silano modificadas com adição de diferentes quantidades de nanopartículas de sílica. As amostras foram curadas por 30 minutos a 100°C, e os diagramas foram obtidos em solução de NaCl 0,1M. Como referência foi adicionado o diagrama de uma amostra revestida com camada de BTSE não modificada e curada sob as mesmas condições. É importante frisar que para melhorar a dispersão das partículas na solução de hidrólise as

mesmas foram previamente submetidas a tratamento em banho ultrassônico durante 30 minutos na solução água/álcool antes da adição do BTSE e início do processo de hidrólise. Na Figura podemos observar que a adição das nanopartículas aumenta de maneira importante a impedância da amostra. Além do mais, a comparação entre os diagramas de Bode para as amostras com e sem sílica indica que a estrutura da camada de silano não foi modificada pela adição das nanopartículas, apresentando três constantes de tempo na faixa de frequência investigada, atribuídas, em ordem decrescente de frequência: à camada de silano (AF), à camada intermediária (MF) e às reações interfaciais (BF), como já discutido no capítulo quatro do presente trabalho, e apresentado na revisão de literatura.

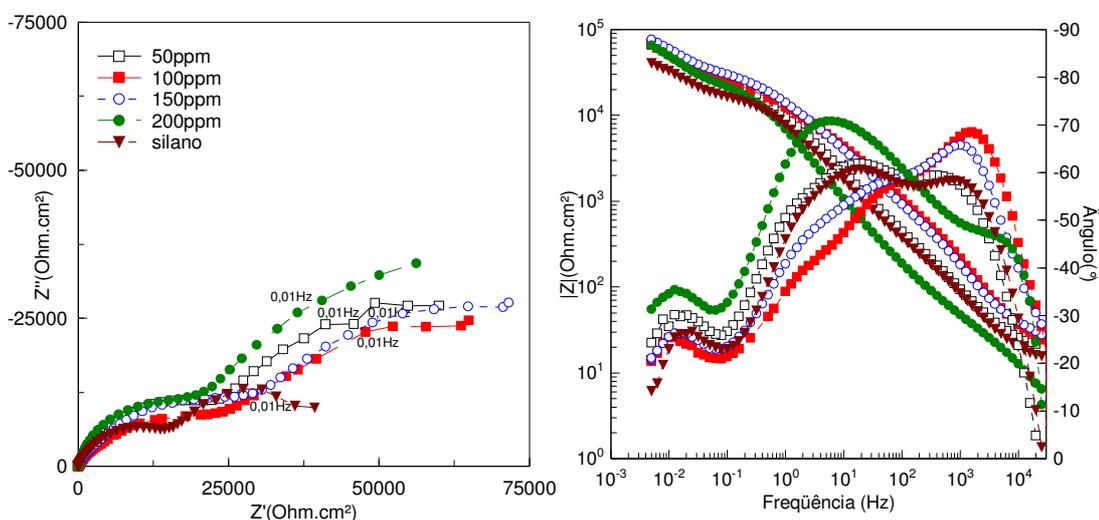


Figura 5.1 – Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada com adição de diferentes concentrações de nanopartículas de sílica. Na legenda está indicada a concentração de sílica empregada. Ensaio obtido após 72 h. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.

Na Figura 5.1, a comparação entre as respostas de impedância das amostras recobertas com camada de silano modificada com nanopartículas de sílica mostra que o aumento da concentração de sílica entre 50 e 200 ppm praticamente não altera os valores de impedância BF indicando que as amostras apresentam resistências semelhantes à corrosão. Entretanto, a avaliação dos diagramas de ângulo de fases de Bode mostra comportamentos distintos para as diversas amostras, principalmente na região AF, associada à resposta da camada de silanos: verifica-se uma melhora da resposta capacitiva do ângulo de fases quando a quantidade de nanopartículas é aumentada de 50 para 100 ppm (este ângulo se mantém praticamente constante para 150 ppm), indicando propriedade barreira mais efetiva para a camada de

silano. Por outro lado, quando 200 ppm de sílica foram adicionados o comportamento capacitivo AF é fortemente afetado, indicando penetração mais fácil do eletrólito. Em trabalhos recentes (PALANIVEL et al., 2003; MONTEMOR et al., 2006a; SUEGAMA et al., 2006) diversos autores têm relatado que a adição de nanopartículas de sílica melhora o desempenho anticorrosivo de camadas de silano desde que adicionadas até certo limite. Palanivel et al. (2003) verificaram que este limite era de 50 ppm em BTESPT sobre Al, enquanto Suegama et al. (2006) verificaram que este limite era de 300 ppm para BTSPA aplicado sobre substrato de aço carbono, porém é importante frisar que o diâmetro das partículas empregadas por estes primeiros autores (PALANIVEL et al., 2003) era de 1 μm , o que pode ter influenciado nos resultados. Na análise de seus resultados Palanivel et al. (2003) argumentaram que o excesso de sílica provoca um aumento na porosidade de camada, provocando a delaminação prematura como resultado da penetração da água. Por sua vez, Suegama et al. (2006) verificaram por AFM a formação de aglomerados de nanopartículas para quantidades superiores ao limite determinado pelos autores como sendo ótimo. A quantidade de 150 ppm determinada no presente trabalho aparece como sendo intermediária entre os valores determinados por Palanivel et al. (2003) e por Suegama et al. (2006) indicando que, talvez, possa haver uma especificidade na quantidade de nanopartículas de sílica que pode ser adicionada a cada tipo de silano, uma vez que os primeiros (PALANIVEL, et al., 2003) utilizaram um silano hidrofóbico, enquanto os segundos (SUEGAMA et al., 2006) um hidrofílico. O BTSE deve apresentar uma característica intermediária entre os dois, pois é hidrofóbico mas não apresenta um grupo mercaptano em sua estrutura como é o caso do BTESPT utilizado por Palanivel et al. (2003).

A Figura 5.2 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas após os ensaios apresentados na Figura 5.1, as quais confirmam as conclusões dos ensaios de EIS. Nestas curvas verifica-se claramente que a camada de silano modificada com a adição de 200 ppm de nanopartículas de sílica apresenta um desempenho inferior às demais, uma vez que exibe maiores valores de corrente de passivação. Por sua vez, a amostra modificada com a adição de 150 ppm apresenta um desempenho ligeiramente superior às demais (50 e 100 ppm), pois mostra menor valor de corrente passiva. Como se espera que a adição de nanopartículas de sílica também melhore as propriedades físicas da camada de silano (aumento da resistência ao impacto, risco e abrasão) (MONTEMOR et al., 2006a) elegemos a concentração de 150 ppm como sendo aquela a ser utilizada para o prosseguimento da investigação.

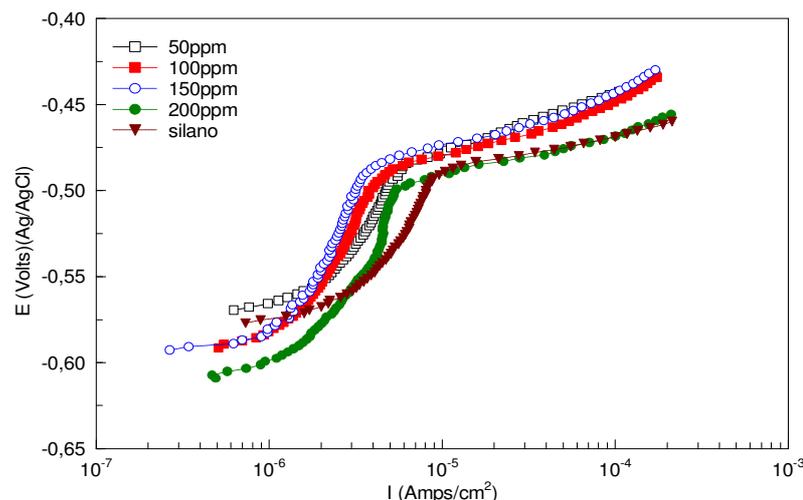


Figura 5.2 – Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camadas de silano modificadas com adição de diferentes concentrações de nanopartículas de sílica. Na legenda está indicada a concentração de sílica empregada. Ensaios obtidos após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 5.1.

A evolução do comportamento eletroquímico, em solução de NaCl 0,1M e no PCA, da liga Al 2024-T3 com camada de silano modificada com adição de 150 ppm sílica e curada por 30 minutos a 100° C, foi acompanhada por EIS durante 3 dias (72 h). Diagramas de Nyquist e de Bode representativos da evolução da resposta da amostra estão apresentados na Figura 5.3. Verifica-se que a camada permaneceu estável durante o período ensaiado, apresentando apenas uma ligeira diminuição no valor de impedância entre 48 e 72 horas de ensaio, o que pode indicar um início de deterioração da camada.

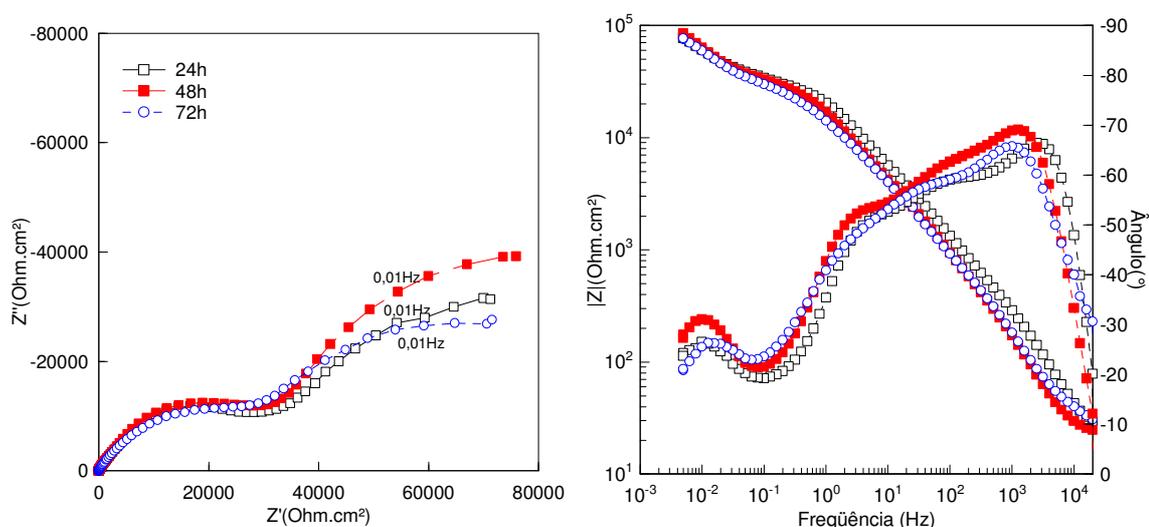


Figura 5.3 - Evolução da impedância, em solução de NaCl 0,1 M para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de silano modificada com adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica. Ensaios realizados no PCA. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.

5.1.1 Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica

Visando melhor compreender o efeito da adição das nanopartículas de sílica sobre as características das camadas de BTSE diversas técnicas de caracterização foram utilizadas. Nas Figuras 5.4 e 5.5 são apresentadas micrografias obtidas por SEM de amostras da liga Al 2024-T3 submetidas ao pré-tratamento padrão e revestida com camada de silano com adição de 150 ppm e 200 ppm de nanopartículas de sílica, respectivamente. O processo de cura foi realizado durante 30 minutos a 100 °C. Mesmo utilizando um baixo poder de resolução (100 X), ambas as Figuras mostram a presença de aglomerados distribuídos na camada de silano, cuja análise por EDS (espectros apresentados nas Figuras) mostraram serem partículas ricas em Si e O, indicando que, mesmo com o tratamento prévio em banho ultrassônico, as nanopartículas tendem a se aglomerar. Entretanto, na Figura 5.5 observamos que as nanopartículas formam aglomerados maiores que na camada com adição de 150 ppm (Figura 5.4). Estes aglomerados se constituirão, provavelmente, em defeitos da camada por onde penetrará o eletrólito. A análise destes resultados juntamente com aqueles obtidos nos ensaios eletroquímicos indica que o tamanho e/ou quantidade destes aglomerados deve ser determinante para a resistência à corrosão da camada de silano modificada.

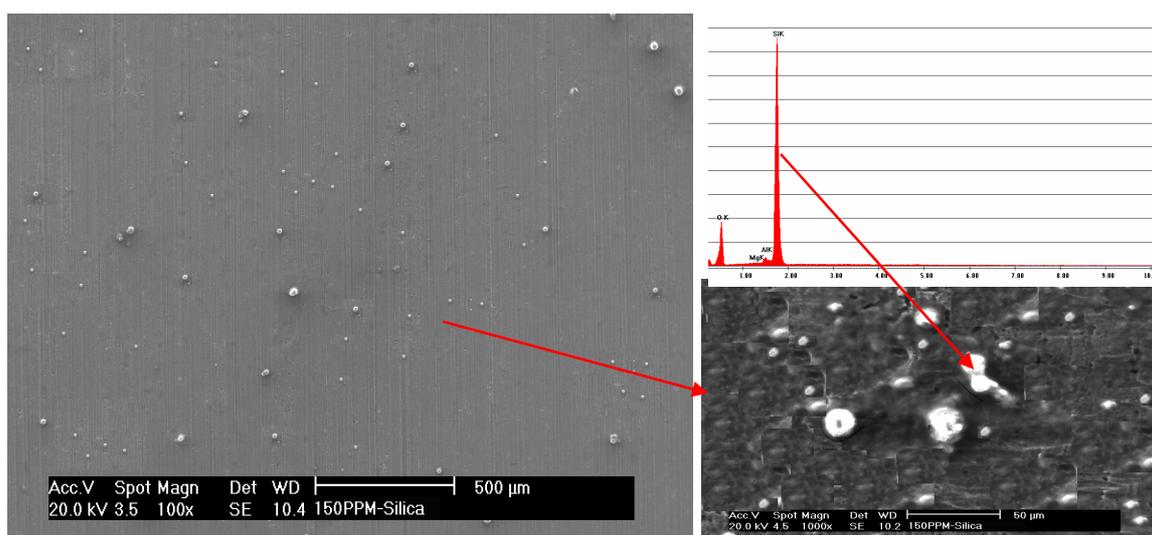


Figura 5.4- Micrografias obtidas por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com adição de nanopartículas de sílica (150ppm). Aumento de 100X, no detalhe um aumento de 2000X junto com a análise por EDS que mostra o aglomerado rico em Si.

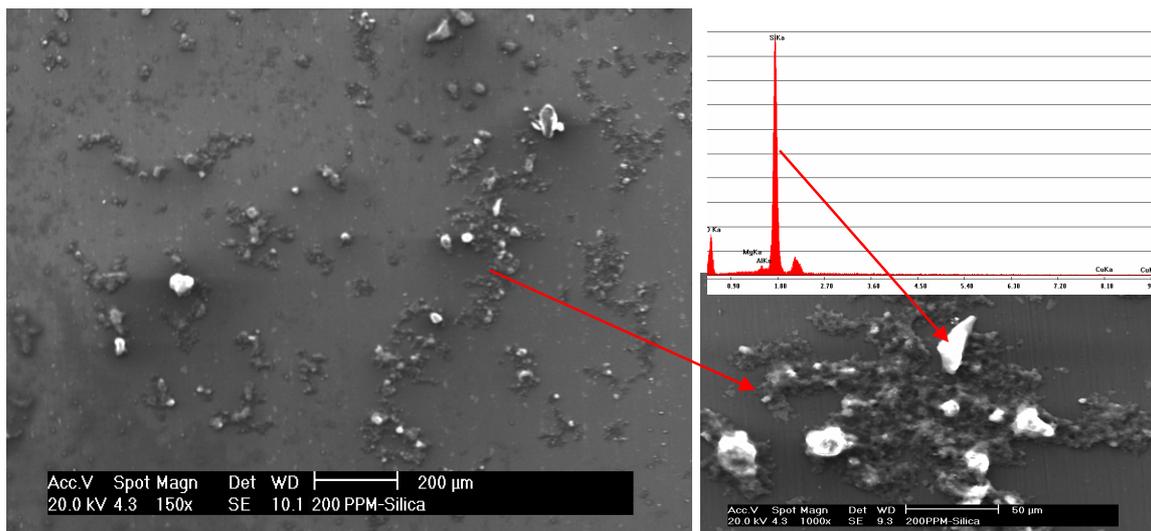


Figura 5.5 - Micrografia da superfície da liga Al 2024-T3 com a camada de BTSE modificada pela adição de nanopartículas de sílica (200ppm). Aumento de 150X. No detalhe um aumento de 1000X junto com a análise por EDS que mostra aglomerados ricos em Si.

A Figura 5.6 apresenta espectros EDS obtidos a partir de uma amostra da liga revestida com BTSE modificado pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica. Um dos espectros foi obtido a partir de uma grande área selecionada e representa, portanto, a composição geral da amostra revestida, enquanto o outro foi obtido especificamente em uma região onde as nanopartículas de sílica se encontravam aglomeradas. Observa-se que o sinal de carbono é mais intenso na região onde ocorre aglomeração de nanopartículas. Suegama et al. (2006), em estudo com aço carbono e BTSPA, propuseram que as nanopartículas de sílica aglomeradas seriam aprisionadas preferencialmente por redes de silano condensadas em solução, as quais se adsorveriam de maneira mais defeituosa ao substrato metálico, formando regiões defeituosas na camada. O sinal mais intenso do pico EDS associado ao carbono encontrado na região contendo aglomerados de nanopartículas dá suporte a esta proposição.

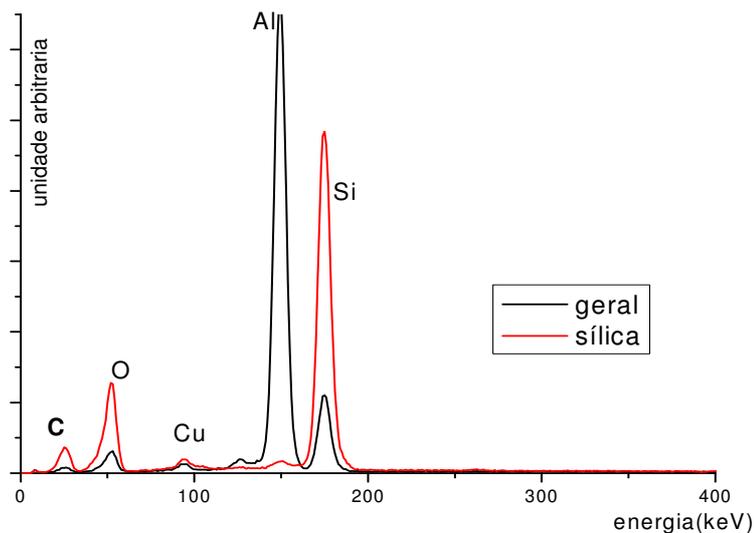
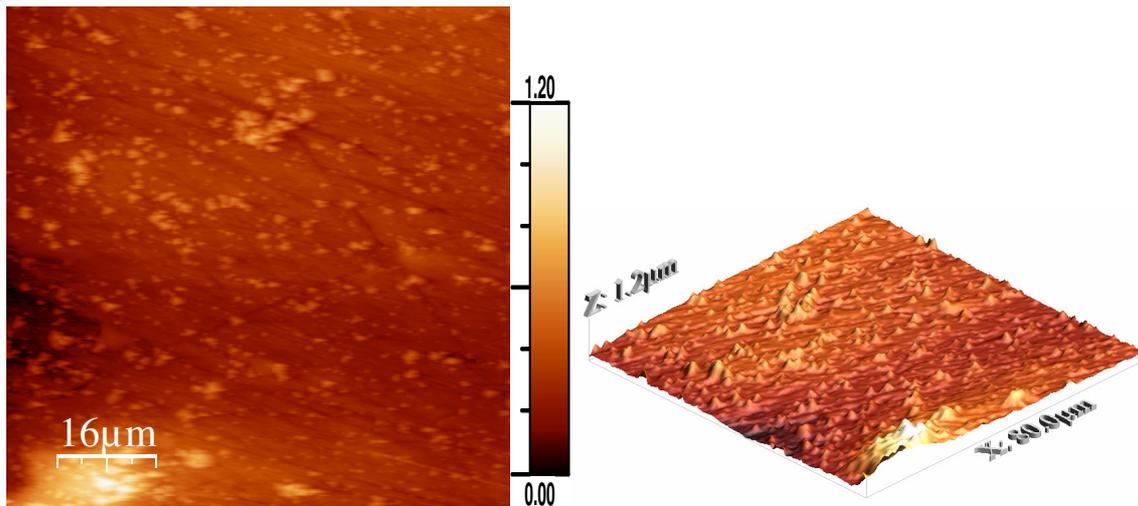
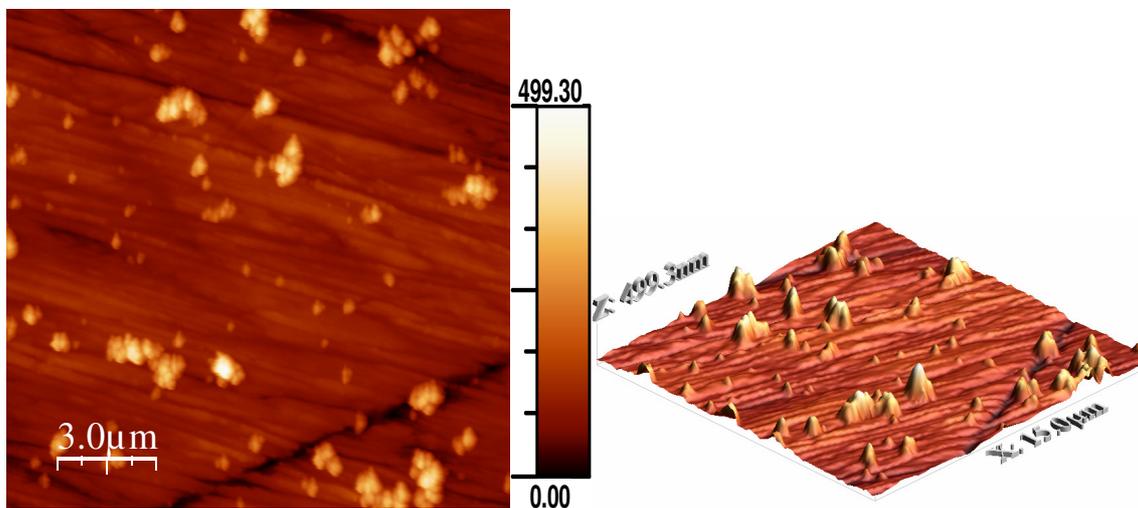


Figura 5.6 - Espectros EDS para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica. Geral representa a composição obtida em uma grande área selecionada (100X) e sílica representa o espectro obtido em uma região com aglomerado de nanopartículas de sílica.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram as imagens por AFM da superfície de amostras da liga de Al 2024-T3 polidas (pasta de diamante 1 μm) e revestidas com camada de BTSE modificada com 100 ou 150 ppm de nanopartículas de sílica, respectivamente. Nas imagens as regiões brancas correspondem aos aglomerados de nanopartículas. Em ambas as Figuras, para a região escolhida, verifica-se um recobrimento uniforme da superfície da liga pela camada modificada, inclusive com o recobrimento dos intermetálicos (apresentam-se sob a forma de protuberâncias acentuadas na liga apenas polida). Os aglomerados formados apresentam-se em maior quantidade e são maiores na amostra modificada com 150 ppm de nanopartículas, confirmando os resultados dos ensaios com SEM de que o tamanho dos aglomerados formados depende da concentração de nanopartículas adicionadas.

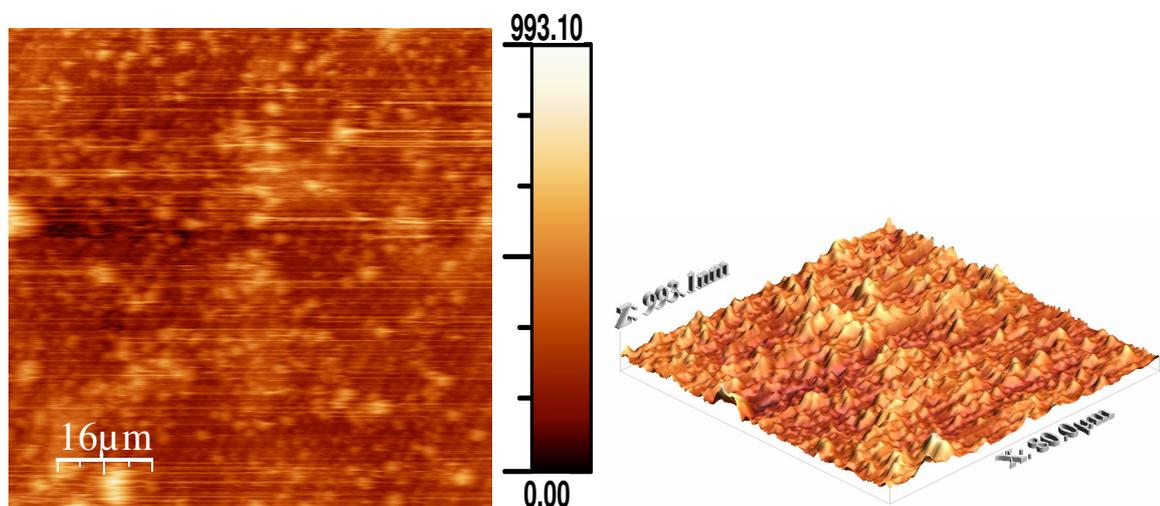


(a)

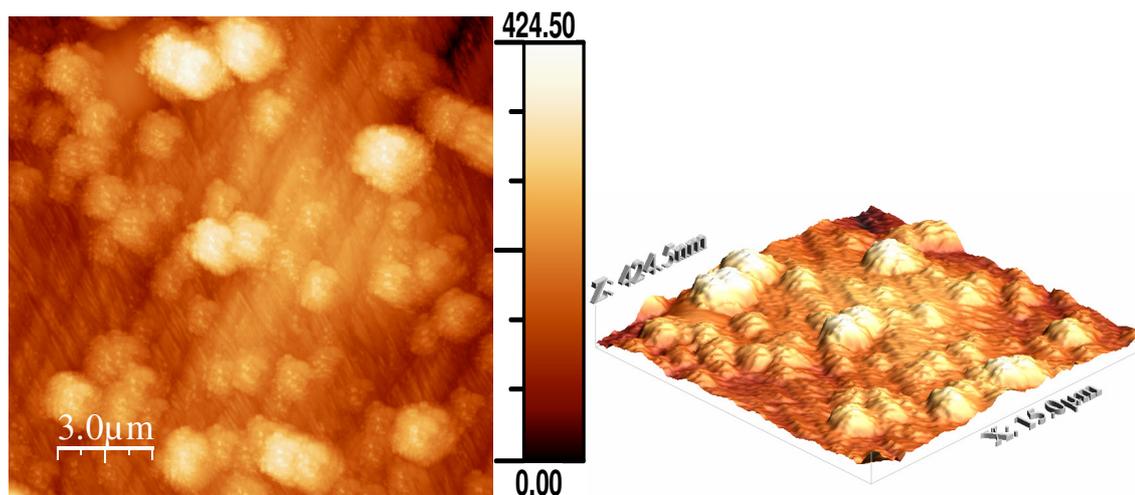


(b)

Figura 5.7 - Imagem AFM para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 100ppm de nanop rticulas de sílica. Amostra curada durante 30 minutos a 100°C .



(a)



(b)

Figura 5.8 - Imagem AFM para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150ppm de nanopartículas de sílica. Amostra curada durante 30 minutos a 100°C.

A Tabela 5.1 apresenta os valores dos ângulos de contato medidos sobre amostras revestidas com camada de BTSE modificadas com diferentes quantidades de nanopartículas de sílica. Os resultados encontrados estão de acordo com os ensaios eletroquímicos (Figuras 5.1 e 5.2) e mostram que os ângulos de contato (θ) aumentam com o aumento da concentração de nanopartículas de sílica até 150 ppm, mostrando um aumento da hidrofobicidade, que resulta em uma melhora do comportamento eletroquímico. Porém, ao serem adicionados 200 ppm de nanopartículas o ângulo de contato diminui, acarretando na deterioração das propriedades anticorrosivas (Figura 5.2).

Tabela 5.1 - Ângulos de contato para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificadas com diferentes quantidades de nanopartículas de sílica. Amostras curadas durante 30 minutos a 100°C. (5 medidas).

Concentração	Ângulo de contato
BTSE	$68 \pm 0,3$
50 ppm	$81 \pm 0,2$
100 ppm	$84 \pm 0,1$
150 ppm	$86 \pm 0,2$
200 ppm	$80 \pm 0,4$

A Figura 5.9 mostra os espectros de IR do filme de BTSE (sem a presença do substrato - free standing films) com e sem adição de 150 ppm de sílica. Os filmes foram curados por 30 minutos a 150°C na estufa, e as associações das bandas são apresentadas na

Tabela 4.4. Na banda cujo pico encontra-se em 910 cm^{-1} observam-se tanto os picos referentes ao estiramento Si-O da ligação Si-OH, como os picos referentes ao estiramento simétrico das ligações Si-O-C que não foram hidrolisadas. Este pico é menos intenso para a amostra modificada com sílica indicando uma melhor condição de hidrólise e conseqüente reticulação. A formação da ligação Si-O-Si dá à camada um efeito protetor ao Al-2024-T3, o que foi observado pelas medidas de EIS. Comparando as bandas de Si-O-Si nas regiões entre 1000 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} nos espectros, algumas diferenças são observadas claramente: (1) a banda mais intensa de Si-O-Si foi da camada de silano dopada e se encontra em 1133 cm^{-1} ; (2) o aparecimento da banda em 1030 cm^{-1} para a amostra com sílica é indicativo da formação de cadeias longas de Si-O-Si, o que está de acordo com um maior grau de reticulação, e, conseqüentemente com as melhores propriedades anticorrosivas para este filme. Por outro lado pode ser visto que as intensidades das bandas de absorção correspondentes ao grupo silanol (Si-OH) em $3363, 3243\text{ cm}^{-1}$ são mais intensas para a camada dopada com 150 ppm de sílica que para a amostra não modificada, o que sugere uma maior quantidade de grupos hidrofílicos na amostra modificada. Esse resultado está em contradição com os demais, e pode ser conseqüência da presença das nanopartículas na estrutura do filme. De acordo com Palanivel (2003a) a presença de um excesso de sílica pode conduzir a uma menor reticulação do silano, logo, esta banda poderia estar associada à presença dos aglomerados de nanopartículas na estrutura do filme. As intensidades dos sinais associados aos hidrocarbonetos são maiores no filme modificado, indicando maior densidade de ligações.

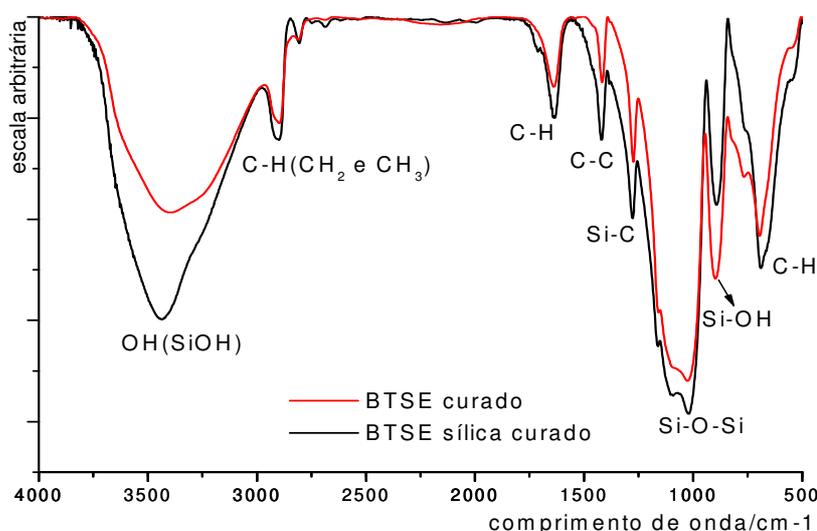
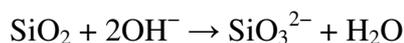


Figura 5.9 - Espectro no infravermelho para amostras de BTSE sem e com adição de 150ppm de nanopartículas de sílica. Cura a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.

5.1.2 Proposta de mecanismo de inibição da camada de silano com sílica

No geral, a camada de BTSE com adição de nanopartículas de sílica possui melhores propriedades anticorrosivas que a camada não modificada (Figuras 5.1 e 5.2). Adicione-se a isto a possibilidade de melhora das propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste, como nas camadas obtidas pela tecnologia sol-gel. Entretanto, no presente trabalho, e em outros já publicados (PALANIVEL et al., 2003; 2003a; MONTEMOR et al., 2007a; SUEGAMA et al., 2006), verifica-se que a adição de nanopartículas de sílica acima de um certo teor (150 ppm para este estudo) tende a degradar as propriedades anticorrosivas da camada. Efeito semelhante sempre é considerado na indústria de pintura onde existe uma concentração crítica do volume de pigmento (CPVC), e as camadas são formuladas tipicamente abaixo desta concentração.

Palanivel et al. (2003) propuseram um mecanismo para o efeito da sílica na camada de silano baseado nos princípios mostrados na Figura 5.10. A Figura 5.10 (a) mostra a camada de silano sem adição de sílica, na Figura “A” indica os sítios anódicos e “C” os catódicos. Quando a camada de silano é modificada com pequenas quantidades de sílica como mostrado na Figura 5.10 (b), esta suprime a reação catódica (redução da água/oxigênio) reagindo com os íons OH^- gerados catodicamente:



De acordo com os autores (Palanivel *et al.*, 2003) os íons de SiO_3^{2-} formados reagem com os íons de Al^{3+} nos anodos, formando uma camada passiva de silicato, melhorando as propriedades anticorrosivas da camada. A Figura 5.10 (c) mostra o efeito da adição de grandes quantidades de sílica à camada de silano. Nesta condição, as partículas de sílica se adsorvem no silano tornando a camada mais porosa, e, ao mesmo tempo, se projetam para fora da superfície, facilitando a penetração da água através dos poros. Isto leva à deterioração das propriedades da camada, e a um efeito da corrosão similar ao CPVC na indústria de pintura.

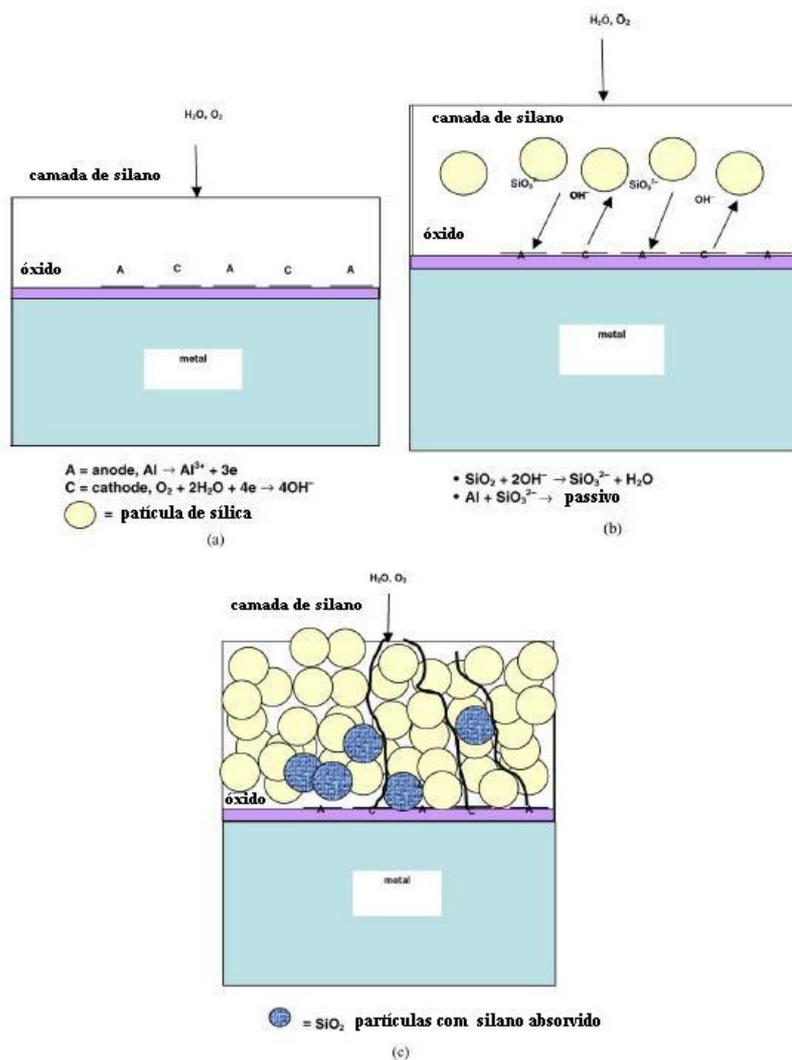


Figura 5.10 - Modelo para o efeito das nanopartículas de sílica nas propriedades anticorrosivas das camadas de silano: (a) sem adição; (b) com pouca adição de sílica; (c) com maior adição de sílica. (PALANIVEL et al. 2003)

Em seu trabalho, Palanivel et al. (2003) não ofereceram qualquer evidência experimental da formação da camada passiva, por outro lado, outros autores (SUEGAMA et al., 2006; MONTEMOR et al., 2006a) mostraram que a espessura da camada de silano aumenta quando nanopartículas de sílica são incorporadas à mesma. Nossos resultados de caracterização microestrutural (SEM e AFM) mostraram claramente que as nanopartículas tendem a se aglomerar em algumas regiões, e que este efeito é mais intenso quanto maior a quantidade de nanopartículas de sílica (SUEGAMA, et al., 2006), enquanto os espectros IR (Figura 5.9) mostraram que as nanopartículas aumentam a reticulação. Baseado nestes resultados a nossa proposição é de que a melhora das propriedades anticorrosivas da camada de BTSE modificada com sílica deve-se a um aumento da reticulação pela ação das partículas

(semelhantemente ao que ocorre em uma camada sol-gel). Por outro lado, ao mesmo tempo, existe uma tendência à deterioração da camada devido à aglomeração das nanopartículas em redes de silano condensadas em solução. A concentração ideal de nanopartículas é determinada pela otimização destas duas tendências antagônicas.

5.2 Camadas de BTSE dopadas com nitrato de cério (IV) e amônio

A Figura 5.11 apresenta uma comparação entre diagramas de impedância, obtidos em solução NaCl 0,1 M após 72 horas de ensaio, para amostras da liga Al 2024-T3 com camada de silano modificada pela adição de nitrato de cério (IV) e amônio e que foram curadas em estufa durante 30 min. a 100 °C. Os diagramas mostram um importante aumento da impedância devida à adição dos íons Ce. Porém verifica-se que, como no caso da adição de nanopartículas de sílica (Figura 5.1), existe um teor ótimo de íons para o qual o comportamento anticorrosivo é otimizado (10^{-3} M), a adição de dopantes em teores superiores (10^{-2} M) provoca a deterioração das propriedades protetoras. A análise dos diagramas de Bode mostra que os dopantes não modificam a estrutura da camada de silano, uma vez que os diagramas continuam a exibir três constantes de tempo, que aparecem, inclusive, na mesma faixa de frequência da camada não modificada, e cuja origem já foi amplamente discutida no capítulo 4 do presente trabalho.

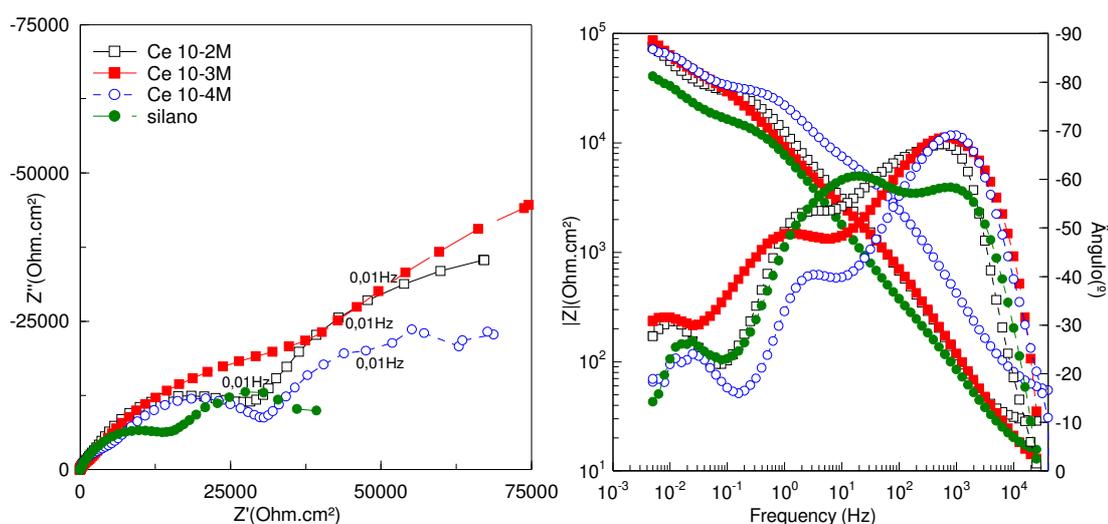


Figura 5.11 – Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE dopada pela adição de nitrato de Ce (IV) e amônio. Na legenda está indicada a concentração de dopante empregada. Ensaio obtido após 72 h. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.

Os resultados apresentados na Figura 5.11 estão de acordo com aqueles publicados por Trabelsi et al. (2005b), que mostraram que a adição de teores de nitrato de cério em um limite de até 1×10^{-3} M melhora as propriedades anticorrosivas de camadas de BTESPT aplicadas sobre aço galvanizado. De acordo com estes autores (TRABELSI et al., 2005b), o mecanismo envolvido nesta melhora pode ser relacionado com a precipitação de óxidos e hidróxidos de cério na vizinhança das áreas anódicas, que reduziriam a atividade catódica, bloqueando a transferência dos elétrons dos sítios anódicos para os catódicos, foi sugerida também uma possível participação do Ce na rede de siloxano (ver Figura 2.4, no capítulo de revisão de literatura). Os resultados da Figura 5.11 indicam claramente uma melhora do comportamento capacitivo AF (associado à camada de silanos) nas amostras dopadas com Ce. Isto indica que o melhor desempenho anticorrosivo destas camadas está associado a uma melhora das propriedades barreira, provocada, provavelmente, por um maior grau de reticulação. Recentemente, Suegama et al. (2007b) mostraram que a adição de Ce(IV) (sob a forma de nitrato de cério (IV) e amônio) auxilia na reticulação da camada de silano. Para explicar este efeito os autores propuseram um mecanismo semelhante àquele aceito para a ação do Ce(IV) na oxidação de vários compostos orgânicos (SARAC, 1999; YAGCI; ILDIS 2005). Os resultados AF obtidos nos ensaios de impedância (Figura 5.11) apóiam os encontrados por Suegama et al. (2007b). Por outro lado, a deterioração do comportamento da camada, quando um teor mais elevado de íons Ce é adicionado à solução de hidrólise, poderia estar associado à condensação do silano em solução (causada pela aceleração excessiva da reação), formando regiões defeituosas na camada (semelhante ao que ocorre com as nanopartículas de sílica). Embora de uma maneira menos conclusiva que Suegama et al. (2007b) outros autores já haviam proposto a possibilidade dos íons Ce atuarem como catalisadores para a reação de condensação de silanos (ARAMAKI, 2002a; CABRAL et al., 2006; MONTEMOR et al. 2006b; 2006c)

Os resultados apresentados na Figura 5.11 para a amostra revestida com a camada de silano dopada com maior teor de nitrato de Ce (IV) e amônio (10^{-2} M) mostram uma grande diminuição do caráter capacitivo da constante de tempo MF, associada à camada intermediária formada entre o silano e o substrato de alumínio. Isto indica que a degradação das propriedades anticorrosivas observadas pode estar associada a uma deterioração de uma camada específica. Esta documentado na literatura que os íons Ce agem como inibidores de corrosão para a liga de alumínio Al 2024-T3 ao precipitar sobre as regiões catódicas sob a forma de óxido/hidróxido (XINGWEN et al., 2001; DABALÀ et al., 2001). A presença de u excesso de nitrato de Ce (IV) e amônio pode favorecer esta precipitação, dificultando a adesão

eficiente da camada de silano ao substrato nestas regiões, com conseqüente piora do desempenho da camada protetora.

Deve-se ressaltar que existe uma diferença fundamental entre os ensaios desenvolvidos neste trabalho e àqueles publicados por Trabelsi et al. (2005), uma vez que estes autores utilizam como solvente para hidrólise 90,5% de metanol e 5,5% de água (v/v). Para esta situação as reações de hidrólise são muito lentas (levam aproximadamente 3 dias), e pode ser que o efeito dos íons Ce sobre a condensação não seja percebido, ou então, seja minimizado. Por outro lado, estes autores utilizaram como dopantes íons de Ce(III), o que pode implicar em um mecanismo de proteção contra a corrosão diferente do encontrado no presente trabalho.

A Figura 5.12 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas ao fim dos ensaios de impedância apresentados na Figura 5.11. Os resultados mostram o efeito benéfico da adição do dopante, que provoca uma redução no valor da corrente passiva, e confirmam a deterioração da camada pela adição de 10^{-2} M de nitrato de cério (IV) e amônio à solução de hidrólise, mostrando uma ligeira despolarização da curva anódica.

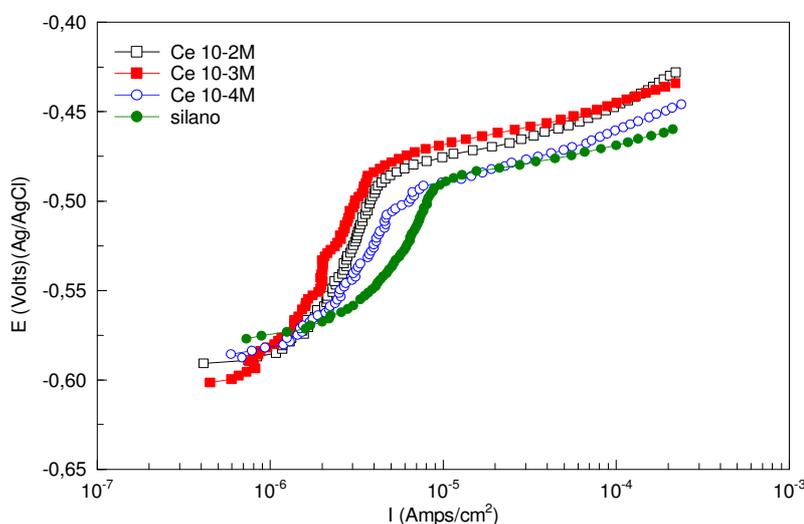


Figura 5.12 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE dopada pela adição de nitrato de Ce (IV) e amônio. Na legenda está indicada a concentração de dopante empregada. Curvas obtidas após o término dos ensaios de impedância apresentados na Figura 5.11.

5.2.1 Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nitrato de cério (IV) e amônio

A Figura 5.13 apresenta micrografias, obtidas por SEM, e espectros EDS, da camada de BTSE dopada com nitrato de cério (IV) e amônio sobre amostra da liga Al 2024-T3. As micrografias mostram claramente que a camada de silano formada apresentou-se mais compacta e homogênea do que amostra não dopada (Figura 4.2). Na mesma Figura é apresentado um espectro EDS, obtido em toda a região com aumento de 100X, a análise indicou a presença de cério em baixos teores (1,77 at%). Com relação à distribuição destes íons na camada de Ce, é importante destacar que devido à profundidade de penetração do feixe (aproximadamente 1 μm) nada se pode afirmar sobre onde os mesmos se encontram, este aspecto será discutido mais amplamente juntamente com os resultados de caracterização por XPS (item 5.6).

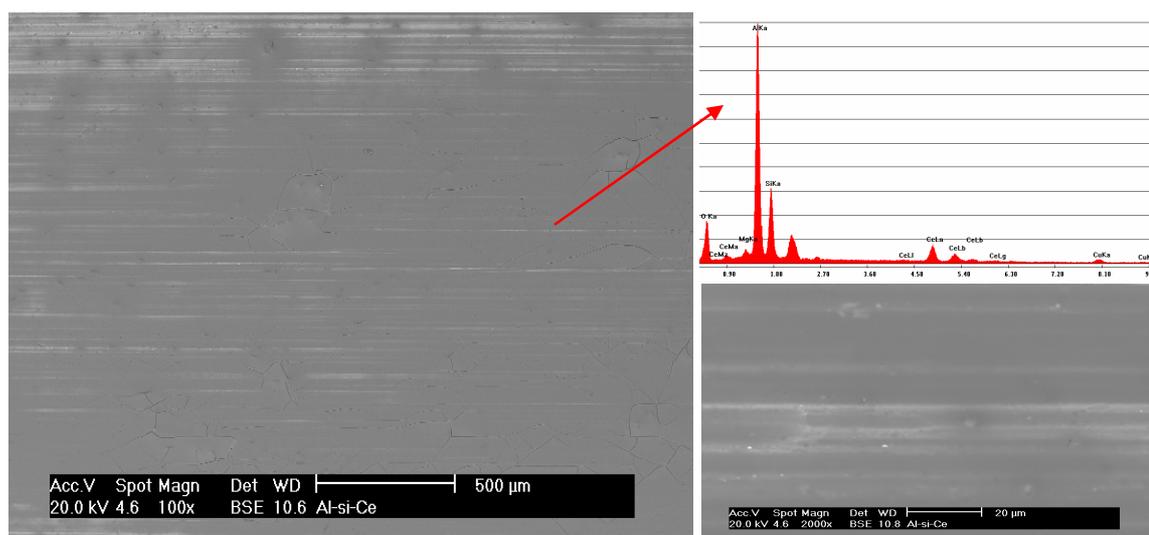


Figura 5.13 - Micrografias da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE dopada com íons Ce. Aumento de 100X, no detalhe um aumento de 2000X. Análise de EDS de toda a região. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.

A Figura 5.14 apresenta imagens AFM obtidas na superfície da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada pela adição de 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Podemos observar uma topografia muito homogênea, revestindo completamente a região escolhida, indicando que a adição de íons Ce melhora a cobertura pela camada de silano. Nenhuma protuberância devida aos intermetálicos é observada mostrando ser a camada relativamente espessa. Cabral et al. (2006) sugeriram que íons Ce conduzem à formação de

camadas mais espessas provavelmente devido à influência destes íons nas reações de hidrólise e de polimerização do silano. Isto está de acordo com o apresentado na Figura 5.14, que mostra que a camada de silano dopada com Ce é mais uniforme e mais espessa quando comparada com as não dopadas (Figura 4.15).

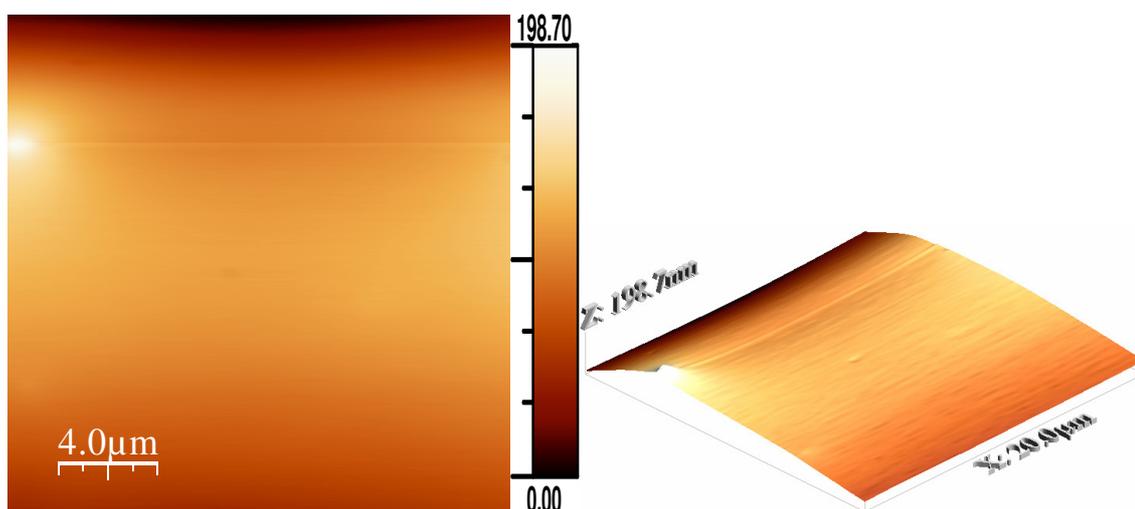


Figura 5.14 - Imagem AFM da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada por 30 min a 100° C.

A Tabela 5.2 apresenta valores dos ângulos de contato para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com BTSE dopado com diferentes quantidades de nitrato de cério (IV) e amônio. Os valores foram altamente coerentes com os resultados dos ensaios eletroquímicos (Figuras 5.11 e 5.12), mostrando uma maior hidrofobicidade para as amostras dopadas com cério, assim como a diminuição no valor do ângulo para a maior concentração de dopante (10^{-2} M). Ressalta-se mais uma vez que maior hidrofobicidade implica em maior resistência à penetração da camada por soluções aquosas, o que deve acarretar em maior resistência à corrosão, como mostrado nos ensaios eletroquímicos.

Tabela 5.2 - Ângulos de contato para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE dopada com nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas durante 30 minutos a 100°C. (5 medidas)

Concentração	ângulo de contato
BTSE	$68 \pm 0,3$
BTSE + 10^{-4} M	$82 \pm 0,4$
BTSE + 10^{-3} M	$84 \pm 0,2$
BTSE + 10^{-2} M	$80 \pm 0,3$

Na Figura 5.15 são apresentados os espectros de infravermelho do filme de BTSE dopado com 10^{-3} M de íons cério, sem e com cura durante 30 min a 150°C . Como para as outras análises os filmes foram formados sem a presença do substrato (*free-standing films*), e, visando uma análise quantitativa dos espectros, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Foram observados os mesmos picos que no espectro de BTSE e de BTSE + sílica, (Figura 4.16 e 5.9 e Tabela 4.4) mas algumas diferenças podem ser detectadas. Inicialmente temos o aparecimento de um novo pico, em 1385 cm^{-1} , atribuído ao nitrato cério (IV) e amônio de acordo com literatura (Nyquist, 1996). A rede de silano é caracterizada pelas fortes absorções em 1000 e 1250 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento simétrico e anti-simétrico das ligações Si-O-Si. Na Figura o efeito da cura sobre o aumento da intensidade desta banda foi muito pequeno, sendo este fator um forte indício de que a presença dos íons Ce auxilia na reticulação da rede de silanos. Já os picos em 2877 , 1640 e 1420 cm^{-1} são associados com os grupos metileno de cadeias abertas do tipo $(\text{CH}_2)_n$ ($n=4$ ou mais). Estes picos foram mais intensos para as amostras curadas, indicando cadeias mais longas e/ou maior compactação. O estiramento das vibrações OH do grupo de SiOH, $890\text{-}920\text{ cm}^{-1}$, absorve na mesma região que os grupos ésteres não hidrolisados, $900\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, nesta região a intensidade dos picos foi praticamente a mesma para as duas amostras, tornando difícil qualquer comparação quantitativa, porém fica evidente que não houve reticulação completa da amostra. A banda larga entre $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à deformação axial do OH, que pode ser do silanol ou da água. Esta banda é mais intensa na amostra curada, apontando para a deterioração da camada. Entretanto, de acordo com Suegama et al. (2007b), esta banda também está associada ao grupo nitrato do dopante, o que dificulta a sua real avaliação.

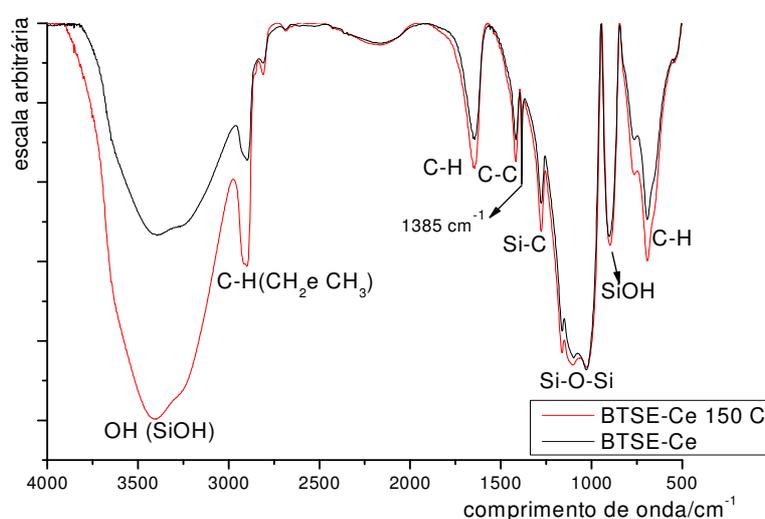


Figura 5.15 - Espectros no infravermelho para amostras de BTSE dopadas com 10^{-3} M de íons Ce, não curada e curada a 150°C durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.

A Figura 5.16 apresenta a comparação entre amostra de BTSE com e sem a presença de íons Ce. Os espectros foram obtidos a partir de filmes livres, como anteriormente descrito. A Figura evidencia claramente que a adição de Ce provoca um aumento importante dos principais picos associados à reticulação da camada de silano (estiramento do Si-O nas ligações Si-O-Si ($1030 - 1163 \text{ cm}^{-1}$)), inclusive com uma melhor definição do pico duplo, associado à reticulação, e que os picos associados à cadeia carbônica ($2877, 1640$ e 1420 cm^{-1}) também são mais intensos no filme dopado com Ce, indicando a formação de cadeias mais longas. Porém, como na Figura 5.15, a banda de adsorção em 3380 cm^{-1} , descrito como a deformação axial -OH das ligações Si-OH, foi mais intensa na amostra com dopada com Ce, confirmando que a presença do dopante pode afetar a intensidade desta banda.

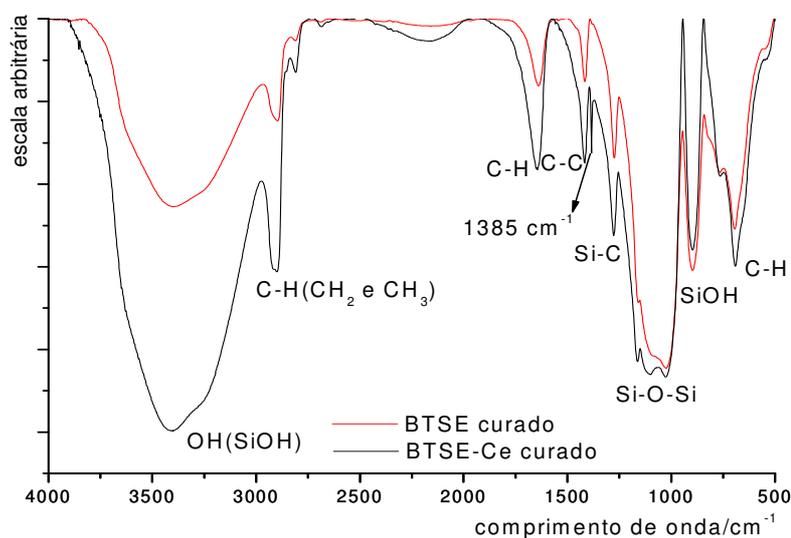


Figura 5.16 - Espectros no infravermelho para amostras de BTSE sem e com dopagem com 10^{-3} M de íons Ce. Amostras curadas a 150°C durante 30 min. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.

5.3 Camadas de BTSE modificadas com nitrato de cério (IV) e amônio e nanopartículas de sílica

As melhores condições investigadas nos itens anteriores: 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio, foram combinadas para produzir camadas de BTSE. A liga revestida com esta camada teve seu comportamento eletroquímico avaliado em solução de NaCl 0,1 M. A Figura 5.17 apresenta os espectros de EIS após tempos diferentes de imersão. Os diagramas revelam que a resposta de impedância se manteve

constante durante o período de imersão (72 h), mostrando um comportamento estável das amostras revestidas. Verifica-se também, através do diagrama de Bode, a presença das três constantes de tempo, indicando que as modificações introduzidas não afetam a estrutura física da camada em relação àquela obtida usando soluções apenas com BTSE ou modificadas com apenas um dos componentes.

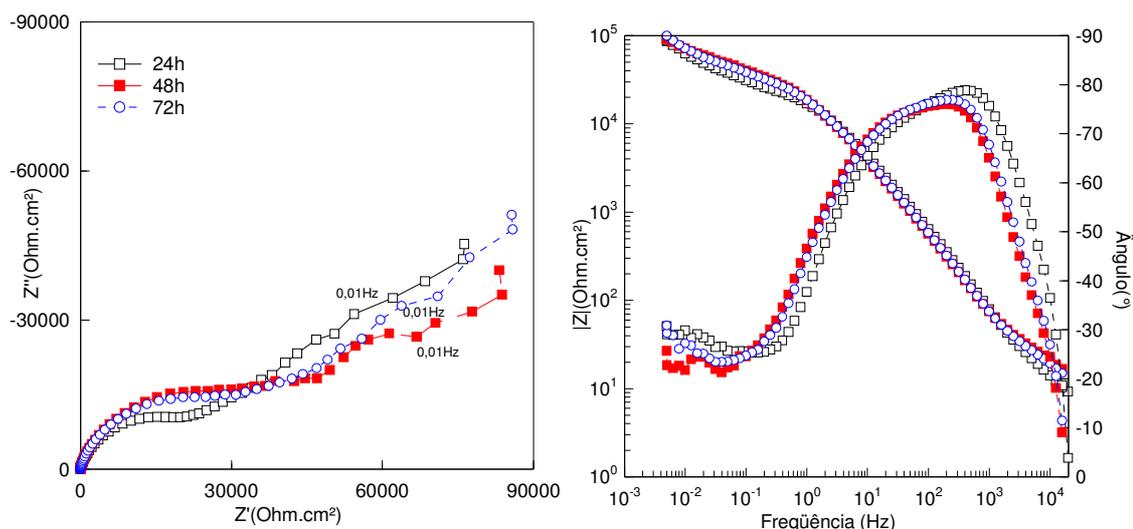


Figura 5.17 - Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopadas com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada durante 30 minutos a 100° C.

5.3.1 Caracterização microestrutural e química das camadas de BTSE modificadas com nanopartículas de sílica e dopadas com nitrato de cério (IV) e amônio

A Figura 5.18 apresenta micrografias obtidas por SEM de uma amostra da liga Al 2024-T3 revestida com BTSE modificado pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e com a adição de 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. É possível observar que a camada de silano é uniforme, e também a presença das nanopartículas de sílica aglomeradas (2000 X) e distribuídas, como indica o espectro EDS associado. A análise global da amostra por EDS detectou a incorporação de apenas 0,3 % (at) de íons Ce na camada, valor inferior ao obtido quando a dopagem foi realizada apenas com íons Ce. Entretanto, esta camada apresentou um efeito sinérgico, sendo mais protetora em comparação com as outras camadas modificadas, como comprovado pelos ensaios eletroquímicos (resultados apresentados nas seções 5.1 e 5.2).

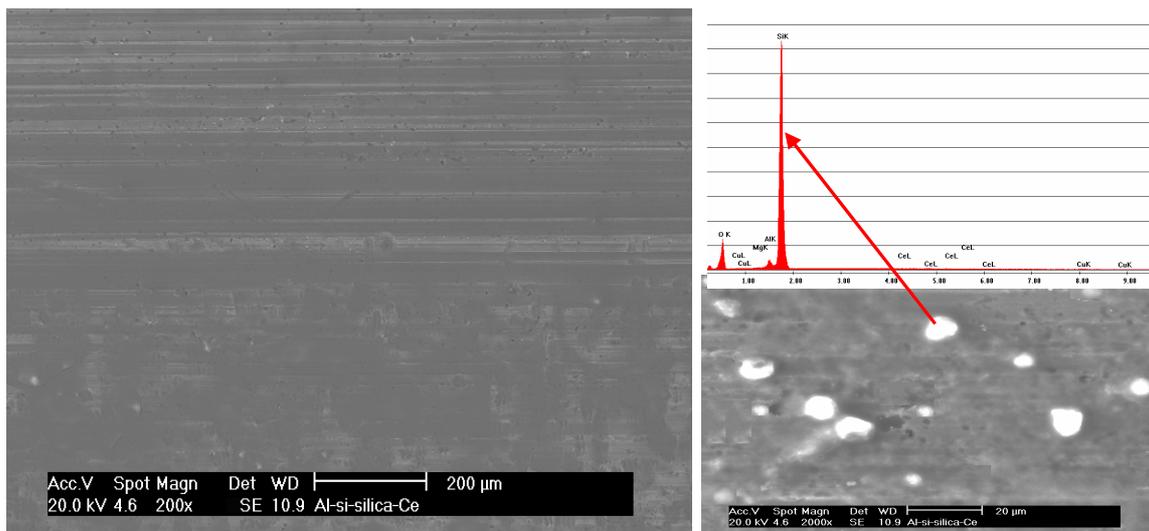


Figura 5.18 - Micrografias por SEM da liga Al-2024-T3 revestida com camada de BTSE modificada com a adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopada com 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio. Aumento de 200X. No detalhe a camada com aumento de 2000X. Espectro de EDS das partículas de sílica.

A Figura 5.19 mostra as imagens de AFM obtidas na superfície da liga revestida com BTSE modificada pela adição de nanopartículas de sílica (150 ppm) e dopada com nitrato de cério (IV) e amônio (10^{-3} M). As imagens são apresentadas em duas áreas uma maior de $80 \times 80 \mu\text{m}$ e outra menor de $15 \times 15 \mu\text{m}$ para poder se observar melhor a distribuição das nanopartículas de sílica aglomeradas sobre a superfície. Podemos observar que a camada formada na superfície da liga apresenta uma estrutura descrita por outros autores como sendo do tipo óxido (CABRAL et al., 2006; TRABELSI et al., 2006; MONTEMOR et al., 2006c) apresentando várias nanopartículas aglomeradas na superfície exterior. A topografia da superfície tratada sugere uma espessura maior da camada dopada quando comparado com a camada não dopada, apresentada anteriormente (Figura 4.15). Comparando estas imagens com aquelas apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, observa-se uma distribuição mais uniforme das nanopartículas aglomeradas, as quais, de acordo com o observado no presente trabalho (Figura 5.6) e o sugerido por Suegama et al. (2006) encontram-se aprisionadas em grupos de moléculas de silano condensadas em solução. Uma condensação mais uniforme das moléculas de BTSE devido ao efeito catalisador exercido pelos íons Ce(IV) pode justificar a distribuição mais uniforme das nanopartículas. A presença destas rugosidades pode servir de ponto de ancoragem adicional quando da aplicação de camadas de revestimentos orgânicos.

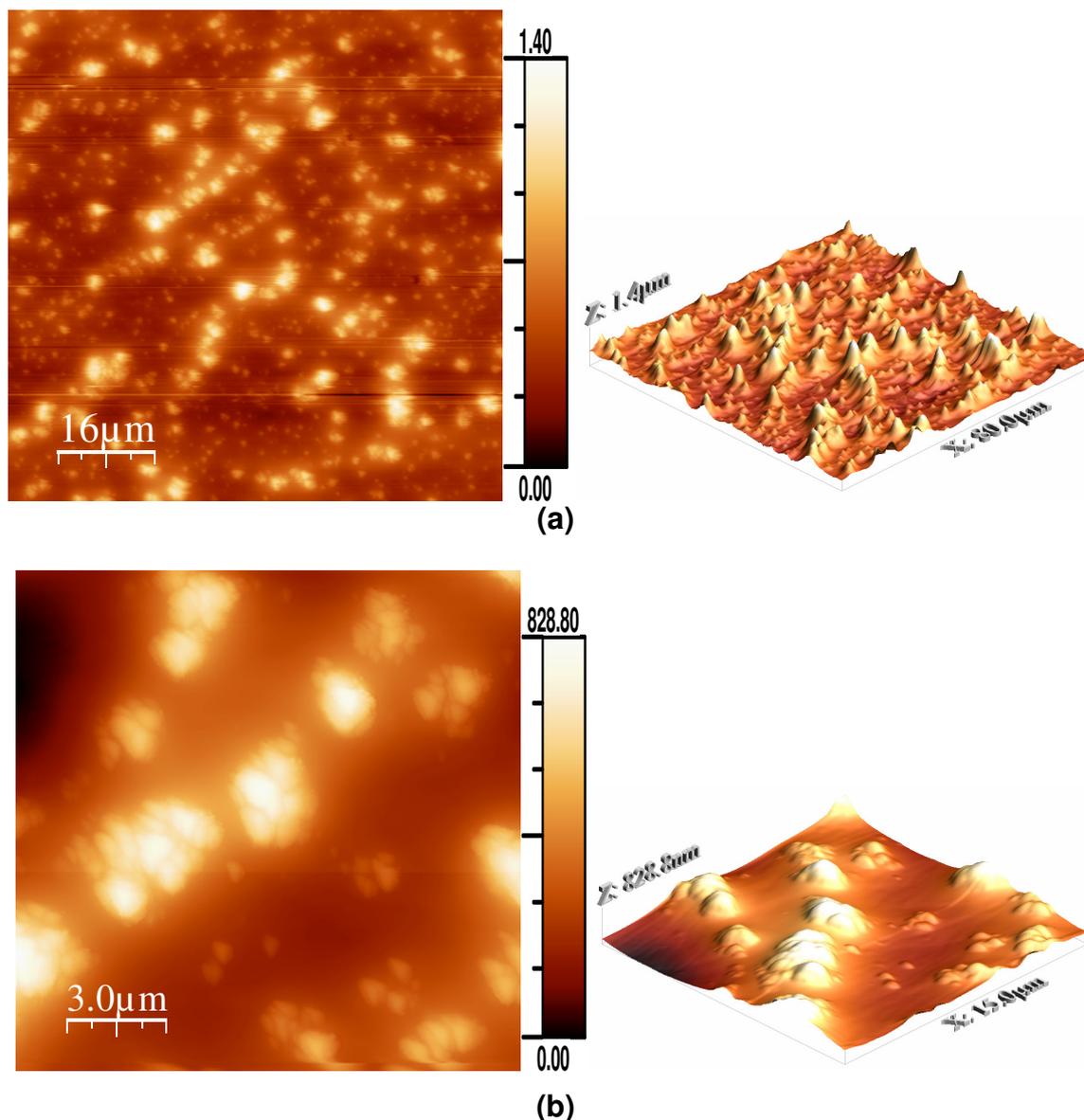


Figura 5.19 - Imagens AFM para a liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostra curada durante 30 minutos a 100°C .

5.4 Comparação entre as camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos investigados

A etapa seguinte do trabalho consistiu em comparar o desempenho das camadas de silano modificadas de acordo com os diferentes procedimentos propostos neste capítulo. Como este item é meramente comparativo, pois utiliza apenas as melhores condições obtidas nas outras etapas: 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio, iniciaremos pela caracterização das camadas com as técnicas mais relevantes sob o

ponto de vista comparativo, e, em seguida, será apresentado o comportamento eletroquímico. Em seguida, os resultados de EIS serão ajustados com circuito equivalente e a evolução dos parâmetros analisada com o tempo. Para finalizar uma análise da composição química das diferentes camadas, realizada por XPS, é apresentada.

5.4.1 Caracterização química

A Tabela 5.3 apresenta as medidas dos ângulos de contato obtidas para as amostras não tratadas e para as amostras tratadas com as diferentes soluções de BTSE. Observa-se um aumento expressivo nos valores de ângulo de contato quando as amostras tratadas com as soluções modificadas são comparadas com a amostra tratada apenas com BTSE, apontando aumento da hidrofobicidade (HIEMENZ, 1997; MITTAL, 2003). Os valores mais elevados de ângulo de contato foram encontrados para a camada dopada com Ce e com adição de sílica, mostrando um efeito interativo para fornecer um melhor desempenho anticorrosivo. De acordo com a literatura, estes resultados sugerem que este comportamento é devido à ação de dois fatores: (i) melhora das propriedades barreira da camada de silano devido à incorporação das partículas de sílica, que obstruem as vias para a penetração do eletrólito, (ii) elevado grau de polimerização e aumento da espessura das camadas de silano devido à presença de íons Ce (PALANIVEL, 2003; TRABELSI et al., 2005b; MONTEMOR et al., 2006c; CABRAL et al., 2006, SUEGAMA et al., 2007b). Por sua vez, a amostra tratada apenas com nanopartículas de sílica apresentou um ângulo de contato superior ao verificado para a tratada apenas com cério. Porém a ligação direta deste resultado com uma melhor resistência à corrosão da primeira camada deve ser interpretada com ressalvas, já que a presença de íons Ce^{4+} incorporados à camada pode contribuir para a diminuição do ângulo de contato em virtude de interação eletrotásticas entre os mesmos e as moléculas de água.

Tabela 5.3 – Ângulos de contato para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com BTSE modificado de acordo com diferentes procedimentos. Tempo de cura: 30 minutos a 100°C. (5 medidas).

Pré-tratamento	Ângulo de contato
Sem camada	$58^{\circ} \pm 0,3$
BTSE	$68^{\circ} \pm 0,3$
BTSE+ 150 ppm de sílica	$86^{\circ} \pm 0,2$
BTSE+ 10^{-3} M de Ce	$84^{\circ} \pm 0,2$
BTSE+ 150 ppm de sílica+ 10^{-3} M de Ce	$89^{\circ} \pm 0,3$

A Figura 5.20 mostra os espectros de IR dos filmes de BTSE modificados de acordo com os diferentes procedimentos e curados por 30 minutos a 150° C. Os espectros foram obtidos a partir de filmes livres (*free standing films*), ou seja, sem a interferência do substrato. A Figura evidencia o efeito positivo das modificações introduzidas no filme de silano sobre a estrutura química do mesmo, traduzido principalmente pela maior intensidade da banda em torno de 1000-1130 cm^{-1} (estiramento Si-O nas ligações Si-O-Si) e das bandas associadas ao estiramento C-H (em torno de 2877, 1640 cm^{-1}) para o filme modificado com sílica e Ce, o que indica uma maior reticulação da camada de silano. Para as bandas de adsorção correspondentes ao silanol (Si-OH) aparecem na região de 890-920 cm^{-1} e 3360-3500 cm^{-1} , é possível observar uma maior intensidade do pico para os filmes modificados com sílica e Ce que para os filmes modificados com apenas um dos componentes. Isto pode indicar uma menor reticulação, que poderia provocar um aumento nos processos corrosivos. Esta evidência contraria os resultados dos ensaios eletroquímicos e de caracterização microestrutural, e demonstra que a presença do nitrato de Ce (IV) e amônio na estrutura da camada de silano provoca modificações nesta região do espectro dificultando sua interpretação.

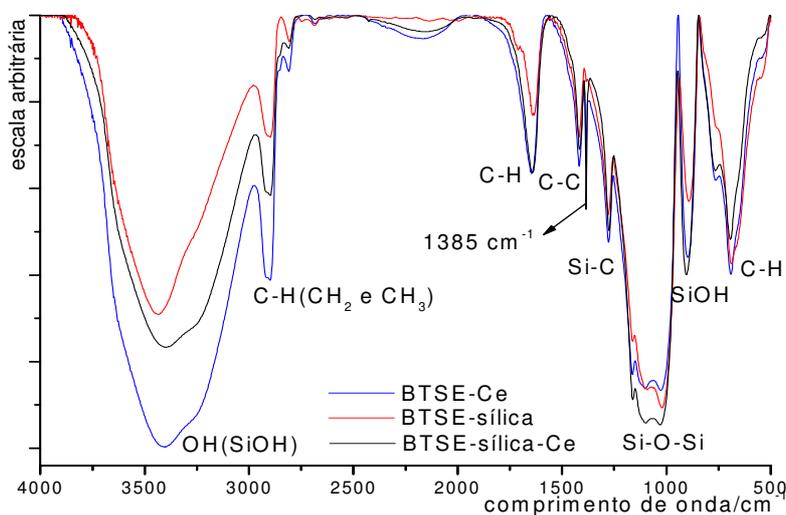


Figura 5.20 - Espectros no infravermelho para amostras de BTSE modificadas de acordo com diferentes procedimentos (*free-standing films*). Cura a 150°C durante 30 min.

5.4.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 5.21 apresenta os diagramas de impedância obtidos para amostras tratadas com as diferentes formulações de silano. Os experimentos mostram os resultados após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Para referência diagramas para a liga sem camada e apenas com BTSE foram incluídos. Considerando os valores de impedância em baixas frequências o desempenho protetor das amostras tratadas pode ser classificado como se segue:

Al-silano (dopado com Ce e com adição de sílica) \cong Al-silano (dopado com Ce) > Al-silano (com adição de sílica) > Al silano > liga sem camada.

Como já destacado anteriormente, os diagramas de ângulo de fase de Bode para todas as amostras revestidas revelam a presença de duas constantes do tempo no domínio AF, de acordo com o modelo de duas camadas proposto para as camadas de silano sobre Al (OOIJ et al., 2001; FRANQUET et al., 2003a; ZHU et al., 2003b CABRAL et al., 2005a; 2005b; 2006). Entretanto, o ângulo da fase associado a esta constante de tempo exibe maiores valores para a amostra revestida com camada de silano dopada com íons Ce e com adição de sílica. Esta resposta mais capacitiva pode ser uma consequência de uma camada mais espessa e/ou de uma melhor reticulação. Na Figura, a constante de tempo AF da amostra sem camada, associada com a presença da camada de óxido de Al (AOKI et al., 2001) aparece na mesma faixa de frequência da constante de tempo associado com a camada intermediária das amostras revestidas com silano. Isto confirma que a resposta da camada intermediária das amostras revestidas inclui também uma contribuição da camada de óxido de Al.

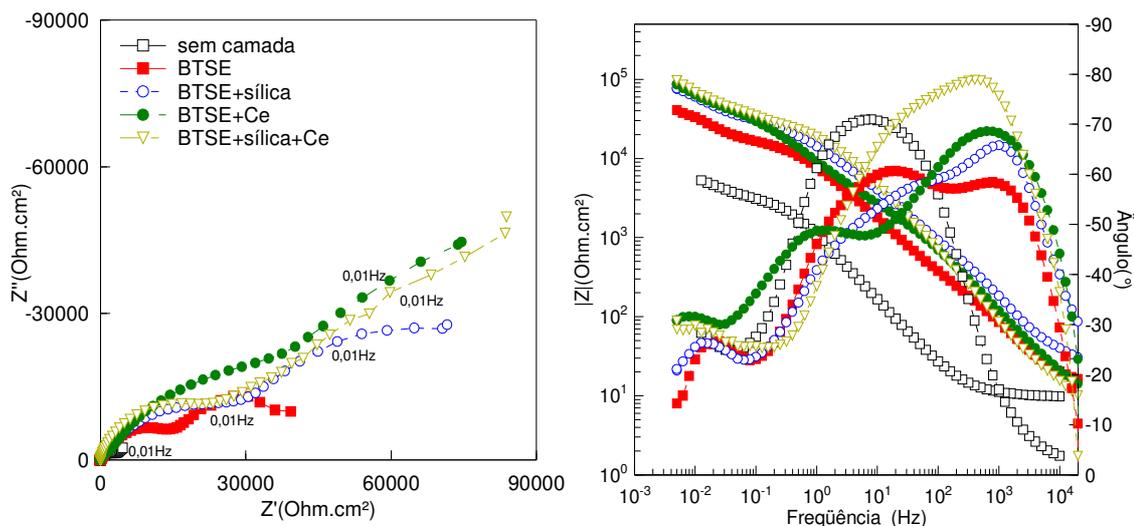


Figura 5.21 - Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Amostras curadas durante 30 minutos a 100° C.

As curvas de polarização anódica obtidas imediatamente após as medidas de EIS apresentadas na Figura 5.21 são mostradas na Figura 5.22. As curvas mostram que, enquanto a liga sem camada exibe uma resposta ativa, as amostras tratadas com silano apresentam uma região passiva cuja extensão e corrente passiva varia de acordo com o pré-tratamento. Todas as amostras tratadas exibem um potencial de pites bem definido, que não parece variar com a presença dos aditivos. Em concordância com os resultados de impedância, o valor da corrente passiva aumenta enquanto as características protetoras da camada de silano diminuem. Além disso, observa-se também uma relação direta entre o valor do PCA e a as correntes na região de passivação, assim, quanto menor o primeiro, menor a segunda, o que pode ser consequência da maior estabilidade do óxido de alumínio em potenciais mais baixos.

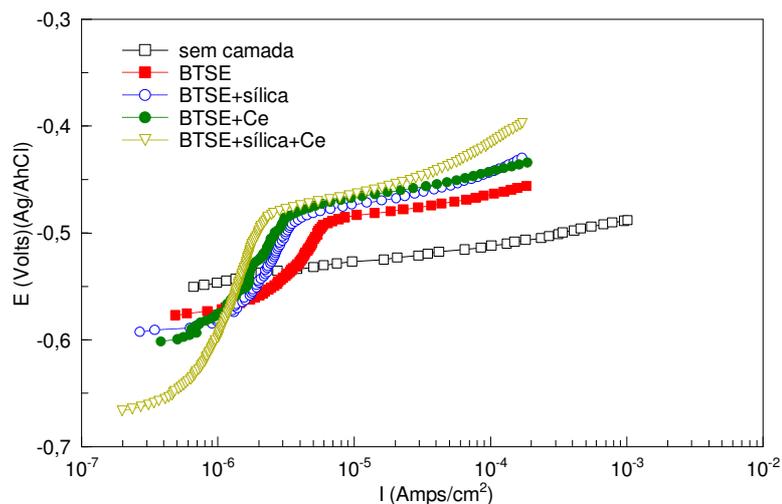


Figura 5.22 - Curvas de polarização anódica para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Diagramas obtidos após os experimentos de impedância da Figura 5.21.

Na Figura 5.23 são apresentadas as curvas de polarização catódicas, após 24 horas de imersão no eletrólito teste, para amostras tratadas de acordo com os diferentes procedimentos apresentados na Figura 5.21. É possível verificar que a presença das camadas protetoras induz à polarização da curva catódica, especialmente na região associada com a difusão do oxigênio, indicando que o bloqueio desta reação deve ser o responsável pelo melhor comportamento contra a corrosão. Esta característica está em concordância com o processo controlado por difusão detectado no procedimento de ajuste do circuito equivalente (discutido no item seguinte) e é especialmente evidente para a camada de silano modificada com cério e sílica. Este bloqueio seria associado com as melhores propriedades barreira das camadas modificadas em consequência de sua maior espessura e/ou reticulação como discutido anteriormente.

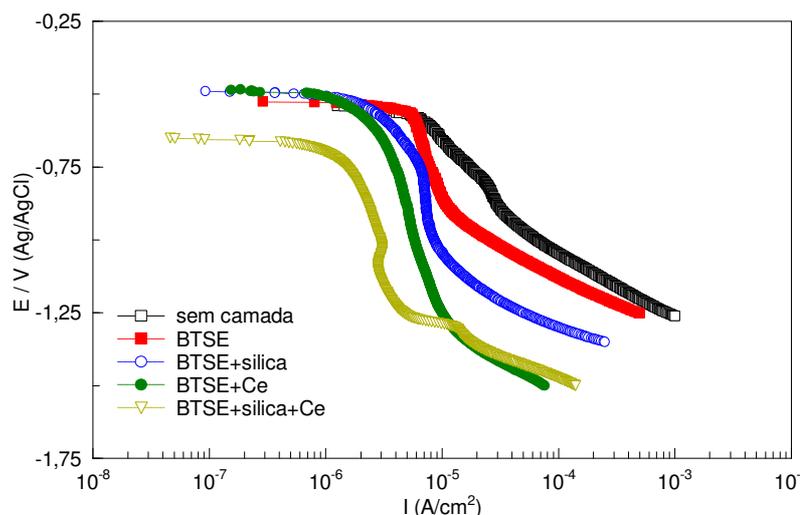


Figura 5.23 - Curvas de polarização catódica para a liga Al 2024-T3 revestida com camada de BTSE não modificada e modificada de acordo com diferentes procedimentos. Amostras curadas durante 30 minutos a 100°C. Diagramas após 24 horas em NaCl 0,1 M.

5.4.2.1 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos

5.4.2.1.1 Significado físico do modelo adotado

A metodologia do ajuste consiste no seguinte: a partir dos diagramas obtidos experimentalmente, e com base no número de constantes de tempo indicadas, tenta-se determinar um circuito equivalente que consiga ajustar adequadamente os mesmos. Neste procedimento, uma das etapas mais importantes é a suposição de um modelo físico que seja representativo da interface sob investigação, e que sirva de parâmetro para a escolha do circuito (MACDONALD, 1987). Os diagramas comparados (apresentados na Figura 5.21) foram ajustados usando um circuito equivalente típico empregado para ajustar os dados da impedância obtidos para substratos de Al revestidos com silanos (FRANQUET et al., 2003a; ZHU et al., 2003; CABRAL et al., 2005b). Durante o ajuste as capacitâncias puras foram substituídas por elementos em fase constante (*CPE's Constant phase elements*), para compensar a não homogeneidade do sistema. O circuito equivalente encontra-se apresentado

na Figura 5.24 juntamente com o modelo físico representativo da liga revestida, sendo o mesmo idêntico ao apresentado na Figura 2.5 da revisão de literatura.

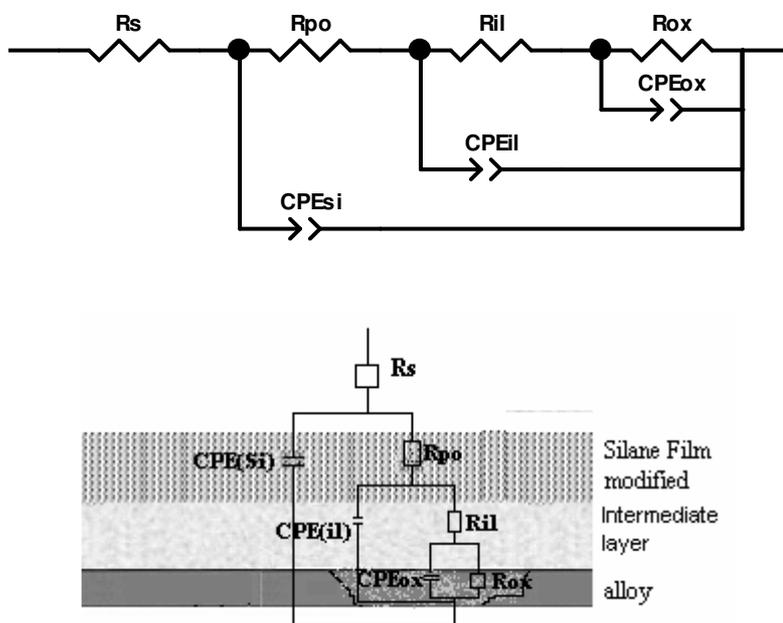


Figura 5.24 - Circuito equivalente usado para ajustar os dados de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 com camadas de BTSE modificadas de acordo com diferentes procedimentos. Circuito usado para ajustar os diagramas da Figura 5.21.

No modelo apresentado na Figura 5.24, o componente resistivo, R_s , refere-se à resistência do eletrólito, solução de NaCl 0,1M. Em seguida temos um bloco com R_{po} e CPE_{si} em paralelo, que representam a resistência do poro e a capacitância da camada de silano. Fisicamente, este componente funciona como uma barreira inerte ao processo de corrosão, sendo, no entanto, permeável à passagem de água e, eventualmente, de espécies agressivas, o que provoca um aumento da capacitância com o tempo de imersão. Este conjunto é responsável pela constante de tempo AF nos diagramas de Bode. Quando a camada está funcionando como barreira efetiva ao processo corrosivo, elevados valores de ângulos de fase são obtidos, indicando que o revestimento está funcionando como um capacitor perfeito, sendo impermeável à passagem de espécies agressivas. O bloco 2, com o par $CPE_{il} // R_{il}$, encontra-se em série com R_{po} ; R_{il} está associado à resistência da camada intermediária formada pelas ligações Si-O-Me e pela camada de óxido; CPE_{il} refere-se à capacitância desta camada. O terceiro bloco RC em paralelo, representado por R_{ox} e CPE_{ox} , está associado com o componente capacitivo que representa o fenômeno de carregamento da dupla camada elétrica; já R_{ox} está associado à resistência de transferência de carga das reações na interface

metal/solução. Os erros envolvidos nos procedimentos de ajuste foram inferiores a 10%. A Figura 5.25 apresenta a comparação entre os dados experimentais e os ajustados com o circuito da Figura 5.24 para dois diagramas selecionados da Figura 5.21. Como pode ser observada, uma excelente concordância foi verificada entre os dados experimentais e os ajustados, confirmando que o modelo é adequado.

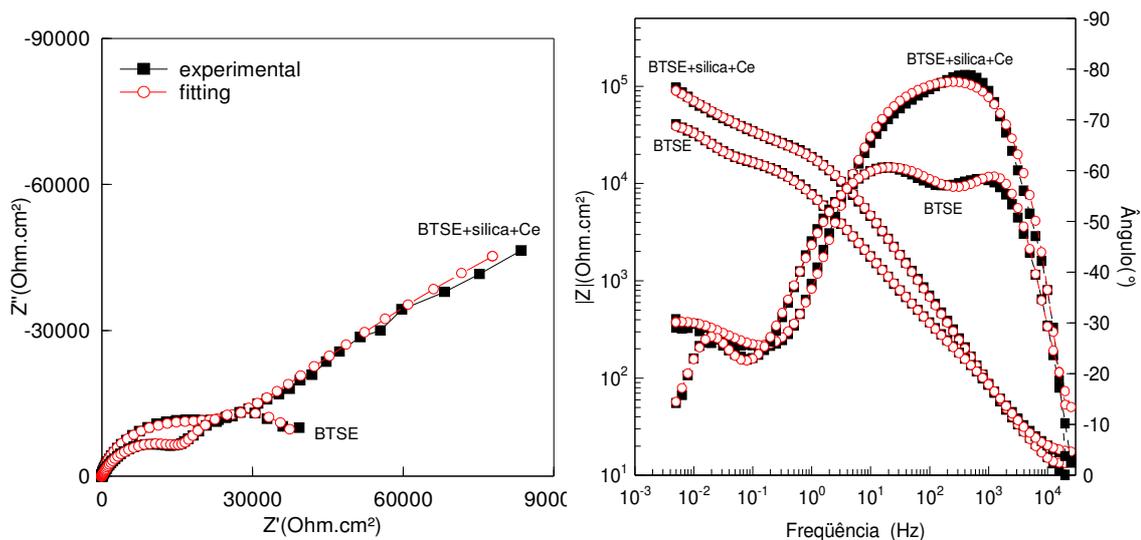


Figura 5.25 - Resultados selecionados para ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 usando o circuito equivalente da Figura 5.24.

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas da Figura 5.21 com o circuito equivalente da Figura 5.24. Como se pode observar pelos valores da Tabela 5.5 os expoentes das CPEs estão próximos de capacitâncias puras ou do comportamento de Warburg. Por outro lado, os valores de resistências apresentadas na Tabela 5.4, confirmam a melhoria da resposta de impedância das amostras revestidas com BTSE modificado. R_{po} e R_{il} apresentam um aumento importante para as camadas modificadas com Ce e partículas de sílica, como consequência, ocorre um aumento significativo de R_{ct} devido à diminuição da quantidade de caminhos para passagem do eletrólito com as espécies agressivas. Os expoentes das CPEs associados à camada intermediária (α (il), na Tabela 5.5) estão próximos de 0,5, indicando que esta camada é extremamente porosa, o que pode ser indicativo de que o procedimento de cura utilizado foi insuficiente. Efetivamente, alguns autores reportam a existência desta camada apenas quando as condições de obtenção da camada de silano são otimizadas (FRANQUET 2003a; 2003c)

Tabela 5.4 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 com o circuito equivalente da Figura 5.24.

Tratamento	Re $\Omega.cm^2$	Rpo $\Omega.cm^2$	Ril $K\Omega.cm^2$	Rct $k\Omega.cm^2$	CPEsi $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	CPEil $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	CPEdl $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$
BTSE	16	230	19.6	25.0	3.0	23.8	470
BTSE+sílica	25	970	41.5	54.0	2.6	16.0	280
BTSE+Ce	12	1800	69.3	80.0	4.2	30.0	400
BTSE+sílica+Ce	12.32	1821	47.5	180.0	2.5	61.7	890

Tabela 5.5 - Expoentes das CPEs obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 5.21 com o circuito equivalente da Figura 5.24.

Tratamento	α (Si)	α (il)	α (dl)
BTSE	0.94	0.6	0.95
BTSE+sílica	0.87	0.6	0.95
BTSE+Ce	0.87	0.6	1
BTSE+sílica+Ce	0.96	0.56	0.85

De acordo com a Tabela 5.4, os valores de capacitância das camadas modificadas com cério são mais elevados do que os outros. Como estas camadas revelaram ser mais protetoras, é improvável que camadas mais finas tenham sido produzidas quando estes íons foram introduzidos na estrutura da camada de silano. No entanto, é possível que essa resposta deva-se à incorporação de íons do Ce (IV) ou do Ce (III) na estrutura da camada de silano aumentando sua permissividade. O mesmo tipo de efeito já havia sido verificado nas medidas de ângulo de contato (Tabela 5.3), o que dá suporte à hipótese.

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 revelam que os valores de Rct aumentam substancialmente quando íons Ce são adicionados. Isto pode estar relacionado à precipitação de óxido/hidróxido de cério insolúvel sobre o substrato, de acordo com a precipitação de camadas de conversão de cério na superfície do Al (PALOMINO et al., 2003; CAMPESTRINI et al., 2004a). Por outro lado, com relação à camada de silano, fica evidenciado que a camada intermediária é que é a verdadeira responsável pelas propriedades protetoras da mesma, uma vez que, para todas as amostras, $Ril > Rpo$.

5.5 Efeito da temperatura e do tempo de cura sobre o comportamento anticorrosivo das camadas de BTSE modificadas com adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica de 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio

Os resultados dos ensaios realizados com as amostras modificadas mostraram que a camada de silano modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio apresentou as melhores propriedades anticorrosivas. O efeito da temperatura e do tempo de cura sobre a resposta de impedância de amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com estas camadas foi investigado.

A Figura 5.26 apresenta os diagramas de Nyquist e de Bode, obtidos após 72 horas de ensaio, para amostras curadas em diferentes temperaturas. Os resultados evidenciam um aumento significativo da impedância quando a temperatura aumenta de 50°C a 150°C. Além disso, como revelado nos diagramas de ângulo de fase de Bode, uma melhor separação entre as duas constantes de tempo associadas com a camada de silano é verificada quando a temperatura de cura aumenta, o que pode ter sido ocasionado por uma melhor reticulação. A camada passa também a apresentar respostas mais capacitivas, indicativas de uma melhora em suas propriedades.

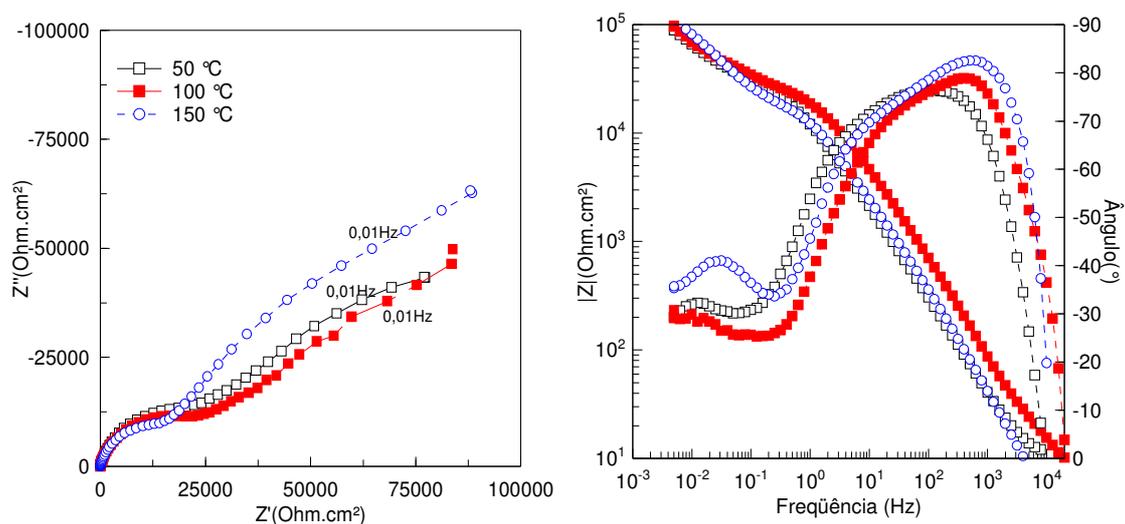


Figura 5.26 – Efeito da temperatura de cura sobre o comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M (72h), para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopadas com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas durante 30 minutos.

A Figura 5.27 compara os diagramas de impedância, obtidos após 72 h de imersão na solução de NaCl 0,1M, para amostras com camadas de BTSE modificadas com sílica e cério, e curadas a 150 °C por diferentes períodos. Uma vez mais fica evidenciado o efeito benéfico do tempo de cura sobre as propriedades protetoras da camada, o máximo de proteção aparente foi obtido para a amostra curada durante 6 horas (maiores valores de impedância). Entretanto, a análise da região AF dos diagramas de ângulo de fases de Bode mostra um comportamento mais capacitivo para as amostras curadas durante 30 min e 1 hora, o que é indicativo de camadas com melhores características protetoras. O ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes deve ajudar a discernir melhor este comportamento.

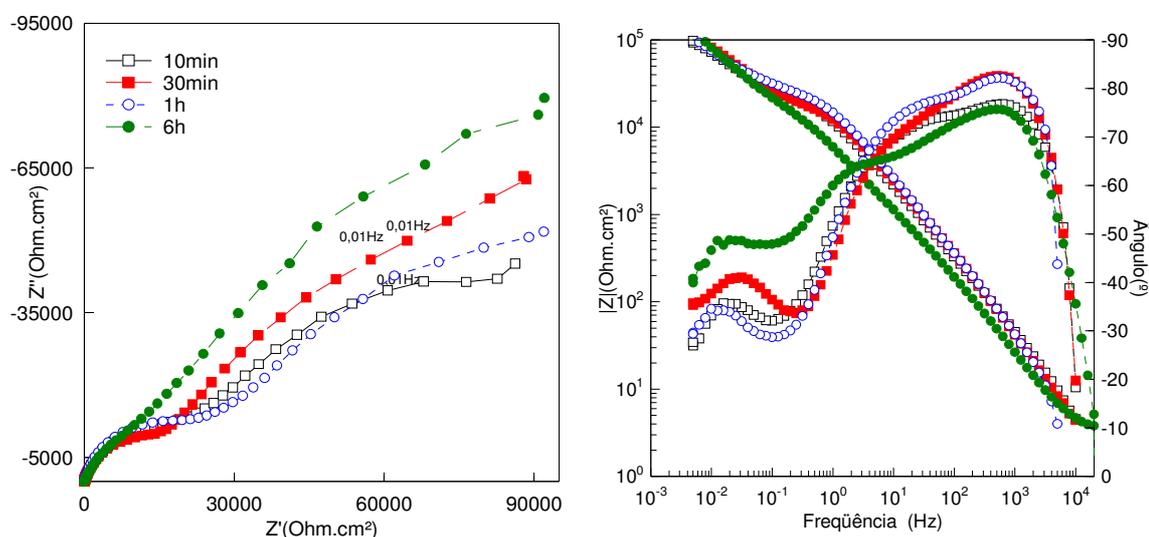


Figura 5.27 - Comportamento de impedância, em solução de NaCl 0,1 M (72h), para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e dopada com 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Amostras curadas a 150° C durante diferentes períodos.

5.5.1 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camadas de BTSE modificadas com sílica e Ce e curadas a 150°C por diferentes períodos

Os diagramas experimentais das camadas modificadas com sílica e cério e curadas a 150o C por diferentes períodos de tempo foram ajustados usando o modelo de circuito equivalente da Figura 5.24, e a evolução dos diferentes parâmetros foi avaliada em função do tempo de imersão no eletrólito teste. O ajuste apresentou um elevado grau de concordância

entre valores experimentais e calculados, com erros inferiores a 10% para cada um dos parâmetros, um exemplo típico está apresentado na Figura 5.28. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os valores das estimativas de cada um dos elementos do circuito a partir do ajuste dos dados experimentais. É importante destacar que, para estas condições experimentais os expoentes das CPEs (Tabela 5.7) mantiveram-se próximos a 1, o que deve ser consequência da melhor reticulação da camada de silano, e que, em se tratando da camada de silano, o comportamento resistivo principal está associado à camada intermediária (Ril na Tabela 5.6).

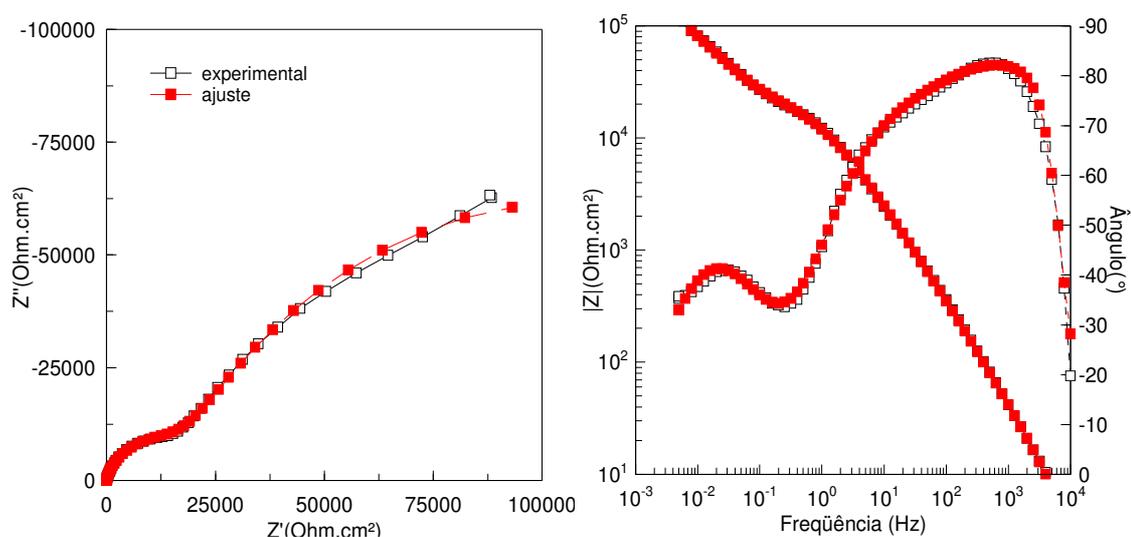


Figura 5.28 - Diagramas de Nyquist e de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais (curva preta) e os obtidos com ajuste (curva vermelha), utilizando o circuito equivalente da Figura 5.24, para uma amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de silano modificada com sílica e cério. Cura de 30 min a 150 °C. Diagrama experimental obtido após 72 horas de contato entre a amostra e a solução de NaCl 0,1M.

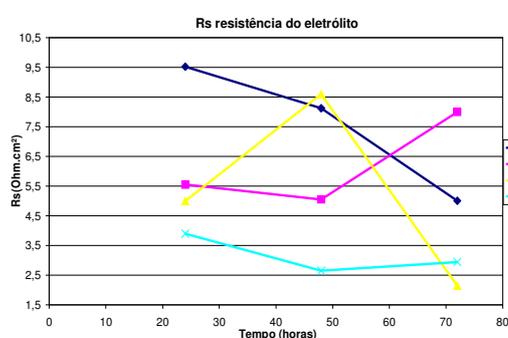
Tabela 5.6 - Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito. Ajuste realizado com o circuito equivalente da Figura 5.24.

BTSE+sílica+Ce temperatura de cura 150 °C								
Tempo de cura	Tempo (h)	Rs (Ohm.cm ²)	CPE1 (F.cm ⁻²)	Rpo (Ohm.cm ²)	CPE2 (F.cm ⁻²)	Ril (Ohm.cm ²)	CPE3 (F.cm ⁻²)	Rtc (Ohm.cm ²)
10 min	24	9,5	1,60E-06	1800	1,65E-05	22400	1,90E-04	117600
	48	8,0	1,50E-06	2400	3,70E-05	25900	3,70E-04	125600
	72	5,0	6,50E-06	3100	4,90E-05	29000	5,20E-04	128800
30 min	24	5,5	1,40E-07	2000	4,00E-06	26000	3,00E-05	139500
	48	5,0	5,80E-07	2250	2,00E-06	24800	1,00E-05	160700
	72	8,0	4,50E-07	5100	9,90E-06	37200	7,00E-05	200000
1 hora	24	5,0	1,30E-07	980	5,20E-06	12800	1,30E-05	119800
	48	8,5	2,20E-06	1580	1,20E-06	22800	1,70E-05	161200
	72	2,0	2,50E-06	3250	8,80E-06	25500	1,80E-05	174100
6 horas	24	4,0	1,10E-07	2000	3,30E-06	28700	2,40E-05	175600
	48	2,7	1,60E-07	2500	9,40E-06	33500	1,80E-05	183000
	72	3,0	2,60E-07	2700	8,00E-06	26000	4,10E-05	150400

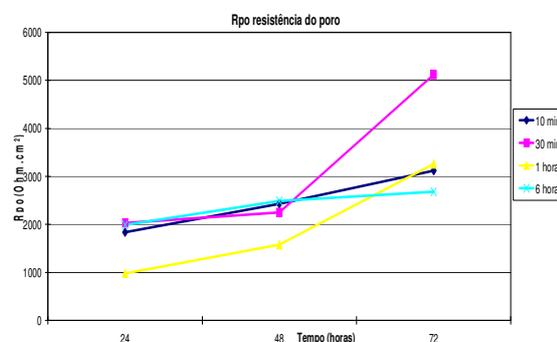
Tabela 5.7 - Valores dos expoentes do CPEs usados para ajustar os resultados experimentais da Tabela 5.6.

Tempo de cura	Tempo (h)	α_1	α_2	α_3
10 min	24	1	0,84	0,83
	48	0,91	0,81	0,8
	72	0,96	0,80	0,85
30 min	24	0,84	0,91	0,86
	48	0,96	0,80	0,84
	72	0,97	0,87	0,88
1 hora	24	0,83	0,83	0,96
	48	0,88	0,87	0,94
	72	0,96	0,86	0,92
6 horas	24	0,96	0,85	0,9
	48	0,98	0,80	0,87
	72	0,98	0,86	0,88

Para melhor visualização, as Figuras 5.29 e 5.30 apresentam graficamente a evolução dos valores das estimativas para os elementos de circuito equivalente apresentados na Tabela 5.6. Logo em seguida será apresentada a discussão desta evolução, entretanto gostaríamos de destacar que, em se tratando de sistemas complexos como estes, a evolução dos parâmetros de um circuito equivalente deve ser avaliada em bloco, levando mais em conta as tendências apresentadas que os próprios valores, embora, no global os valores reflitam o comportamento real observado. Assim, segundo nosso ponto de vista, valores destoantes isolados devem ser avaliados com ressalvas, pois podem ser consequência de uma variação aleatória, e não invalidam a análise global, desde que inseridos em um contexto onde o restante do comportamento detectado seja lógico, partindo da premissa de que o circuito equivalente escolhido representa realmente o modelo físico da interface.



(A)



(B)

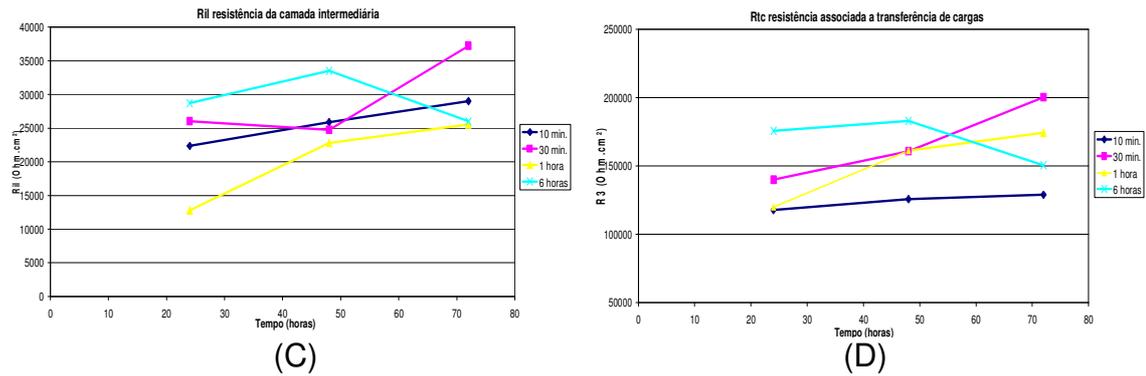


Figura 5.29 - Evolução, com o tempo de ensaio em solução de NaCl 0,1M, dos parâmetros R_s , R_{po} , R_{il} , R_{tc} , associados às resistências do eletrólito (A), poro (B), camada intermediária (C) e transferência de cargas (D) respectivamente. Amostras da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com sílica e cério. Amostras curadas a 150o C. Tempos de cura indicados na legenda das Figuras.

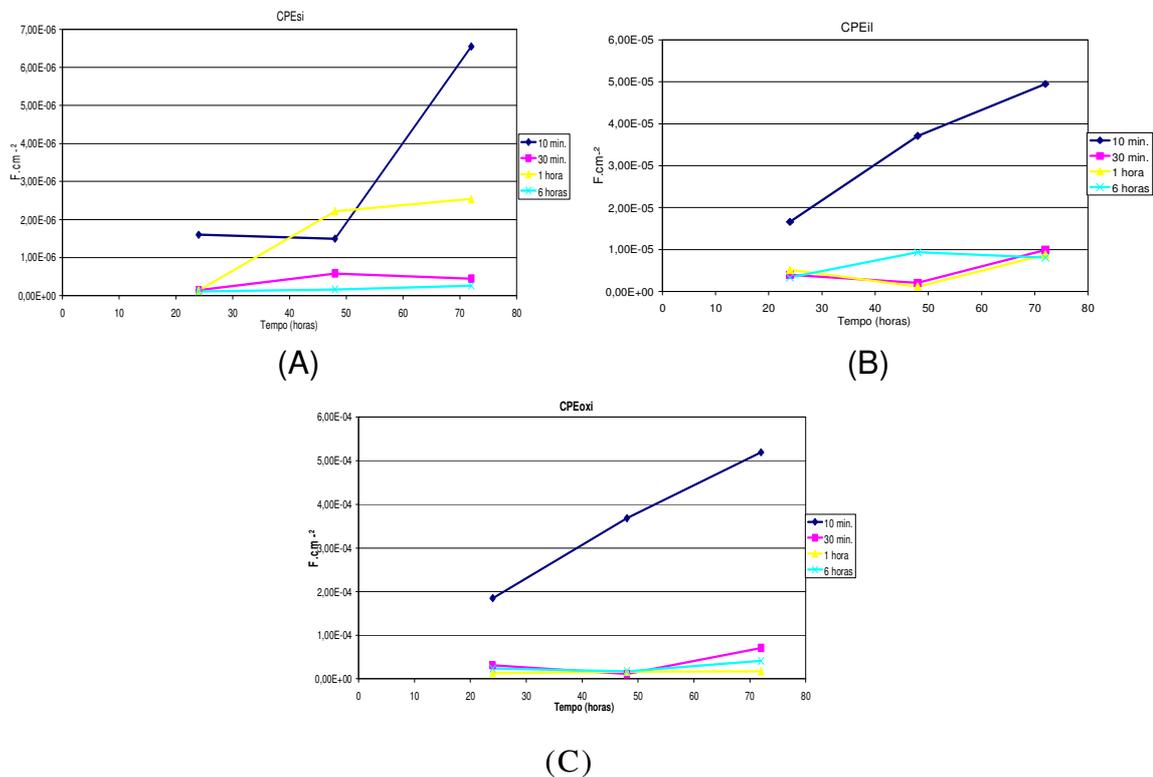


Figura 5.30 - Evolução, com o tempo de ensaio em solução de NaCl 0,1M, dos parâmetros CPE_{si} , CPE_{il} , e CPE_{oxi} associados às capacitâncias da camada de silano (A), camada intermediária (B) e da dupla camada elétrica (C), respectivamente. Amostras da liga Al 2024-T3 com camada de BTSE modificada com sílica e cério. Amostras curadas a 150o C. Tempos de cura indicados na legenda das Figuras.

O valor de R_s (Figura 5.29(A)), relacionado à resistência do eletrólito, se manteve praticamente estável ao longo de todo o ensaio. Este comportamento reflete o fato de que, em todas as medidas realizadas, procurou-se conservar a geometria da célula, mantendo constante

as distâncias entre os três eletrodos. Por sua vez o parâmetro R_{po} (Figura 5.29(B)), representando a resistência dos poros da camada de BTSE apresentou elevação durante todo o período de ensaio para todas as amostras, refletindo, provavelmente, o bloqueio dos poros da camada de silano por produtos de corrosão e/ou um processo residual de reticulação da camada de BTSE em solução, como detectado por Montemor et al. (2006). Para este parâmetro, ao final do período de ensaio, o maior valor foi alcançado para a amostra curada durante 30 minutos.

Franquet et al. (2003a) mostraram que os valores de impedância aumentam significativamente com o tempo de cura até 30 minutos a 200 °C e que depois desse tempo de cura os valores permanecem constantes, este mesmo comportamento foi detectado por OOIJ (2001).

A variação do parâmetro R_{il} (Figura 5.29 (C)), associado à resistência da camada intermediária, apresentou tendências diferentes: elevação contínua para as amostras curadas por um menor tempo (até 1 hora), aumento seguido por decréscimo para a amostra curada por 6 horas. Como já frisado anteriormente, em se tratando da camada de silano sobre Al, este componente é o maior responsável pelas propriedades barreira da mesma (FRANQUET 2003a; 2003b; 2003c; ZHU 2003b; 2005; CABRAL 2005a; 2005b). Mais uma vez, o destaque em termos de comportamento, ao final do período de teste, correspondeu a amostra curada por 30 minutos. A amostra curada por 6 horas apresentou um elevado valor para 48 horas de ensaio, porém diminuiu no ensaio posterior (72 h), indicando deterioração das ligações siloxano na interface (re-hidrólise como sugerido por alguns autores) (ZHU, 2005). Ao final do período, R_{il} para esta amostra (6h) foi da mesma ordem que para a amostra curada por 1 hora.

Globalmente, o parâmetro resistivo R_{tc} (Figura 5.29(D)) mostrou a mesma tendência que R_{il} , ou seja aumento para todas as amostras, exceto para a curada durante 6 horas, que aumentou até 48 horas e depois diminuiu. Novamente o destaque de comportamento foi para a amostra curada durante 30 minutos que apresentou maior valor ao final do período de ensaio. Para todas as amostras, este foi o termo resistivo mais importante, e o seu elevado valor reflete o fato de que as reações interfaciais ocorrem apenas em algumas poucas regiões da superfície da amostra que não foram corretamente recobertas pela camada de silano.

A Figura 5.30 apresenta a variação com o tempo de ensaio das CPEs. Como esperado, globalmente, o valor deste parâmetro aumentou com o tempo de ensaio, refletindo a penetração da camada pelo eletrólito teste, e a deterioração da interface. Para estes

parâmetros, ao final do período de teste, todas as respostas associadas à amostra curada durante apenas 10 minutos foram aproximadamente uma ordem de grandeza superiores às demais, refletindo a qualidade inferior da camada. Porém, contrariamente ao esperado a partir do melhor desempenho para os parâmetros resistivos, a amostra curada durante 30 minutos não apresentou os menores valores de capacitância, o que confirmaria a melhor qualidade da mesma. Porém, como já destacado antes da análise, o sistema é complexo e outras variáveis podem ser determinantes para o comportamento apresentado. Por exemplo, como já destacado na análise da Tabela 5.4, a incorporação de íons Ce à camada de silano pode acarretar em mudanças importantes nos valores de capacitância, pois, por serem espécies carregadas são sensíveis a campo elétrico e, por consequência podem causar aumento da capacitância, além de poderem interagir melhor com as moléculas de água, logo, uma melhor incorporação destes íons à camada curada durante 30 minutos poderia explicar as variações encontradas. Porém, isto são apenas hipóteses, e estes aspectos não foram investigados no presente trabalho, além do mais, para as amostras curadas por 30 min, 1h e 6h os valores de capacitância foram semelhantes em todos os níveis, não justificando um uso extensivo deste parâmetro para justificar as diferenças de comportamento encontradas.

Contrariamente ao que foi avaliado visualmente nos diagramas de impedância (Figura 5.27) que indicou que a amostra curada durante 6 horas apresenta melhores propriedades anticorrosivas, o ajuste dos resultados experimentais com circuito equivalente mostrou que a camada com melhor desempenho deve ser aquela curada por 30 minutos. Isto prova a utilidade de se empregar um método quantitativo para análise dos resultados experimentais, principalmente quando diferenças não muito expressivas são encontradas entre experimentos realizados sob condições experimentais diferentes. É possível que um tempo excessivo de cura a uma temperatura elevada passa a deteriorar as propriedades da camada de silano, constituída por moléculas orgânicas, e, portanto, suscetíveis à temperatura.

5.6 Análises por XPS das camadas de BTSE modificadas de acordo com os diferentes procedimentos

O estado químico das camadas de BTSE produzidas de acordo com os diferentes procedimentos de modificação foi investigado por XPS. As soluções de hidrólise foram modificadas pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e/ou 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. A Figura 5.31 apresenta os resultados quantitativos de XPS após a desconvolução dos picos. Na Figura, no eixo das abscissas, encontra-se a identificação das amostras e a temperatura de cura. O tempo de cura adotado foi de 30 minutos, sendo este tempo coerente com os resultados dos ajustes com circuitos equivalentes discutidos no item anterior (5.5.1). Na Figura, o CHn corresponde às ligações C-H na camada de silano e o C-O corresponde aos grupos éster não hidrolisados. O Si-O ou o O-Si correspondem às ligações entre o silício e o oxigênio na forma de SiO_2 .

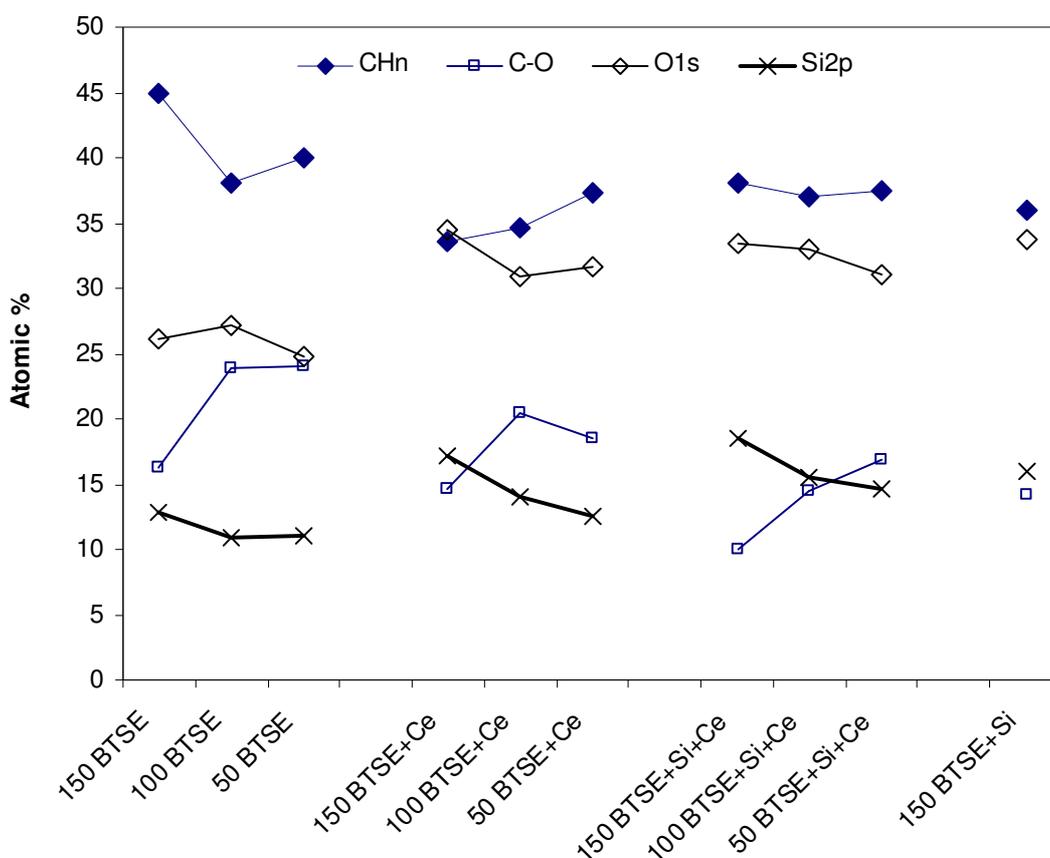
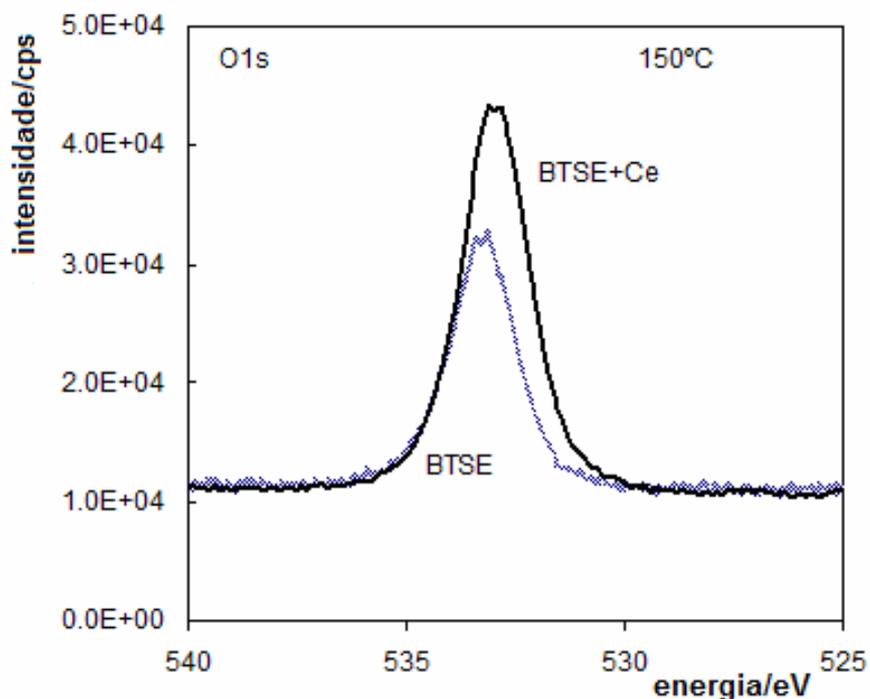
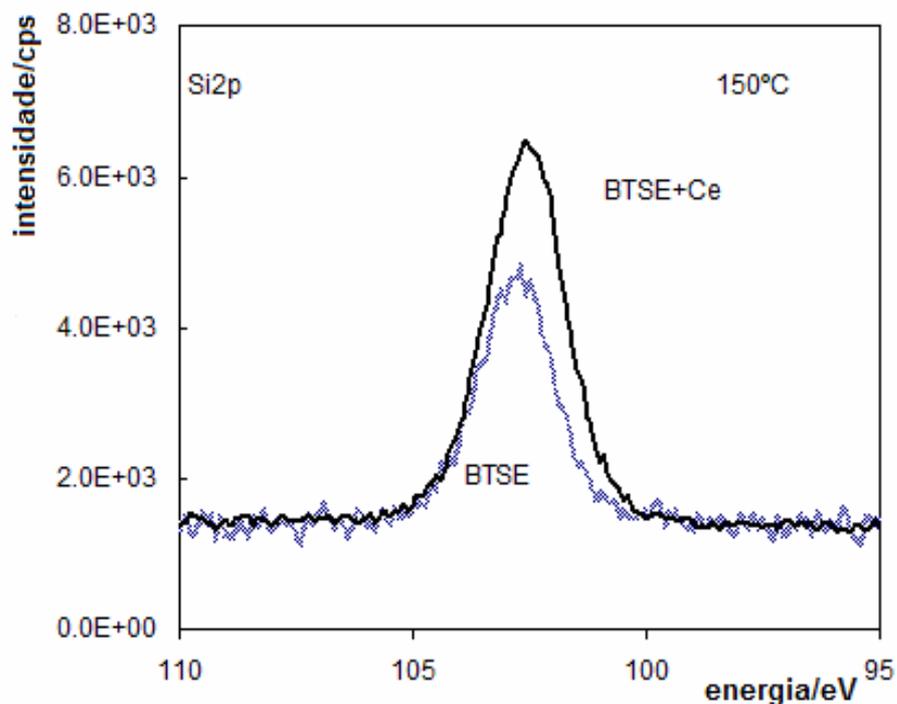


Figura 5.31 - Contribuição quantitativa, determinada a partir dos espectros de XPS, para as espécies associadas com as ionizações C1s, O1s e Si2p. Espectros obtidos em amostras tratadas com BTSE modificado por diferentes procedimentos. O número perto de cada descrição do tratamento representa a temperatura de cura. Tempo de cura de 30 minutos.

A análise quantitativa dos resultados da Figura 5.31 mostra que a contribuição do C-O aumenta com a diminuição da temperatura de cura, porém ainda é muito elevada mesmo para 150° C, revelando que a hidrólise dos grupos éster não foi completa. Porém a porcentagem atômica relativa do C-O é sempre mais baixa nas camadas contendo Ce, o que parece indicar que a presença de tal íon catalisa a conversão de grupos éster para silanol. Além disso, na presença de Ce há um aumento da quantidade de Si, que é também maior para temperaturas mais elevadas de cura, indicando um alto grau de reticulação, como consequência de um melhor rendimento da hidrólise. Por sua vez, a quantidade de átomos de oxigênio ligada ao Si na rede Si-O-Si também aumenta na presença do Ce confirmando um alto grau de hidrólise/condensação das moléculas de BTSE, como pode ser observado mais detalhadamente na Figura 5.32, que mostra que as intensidades dos picos Si2p e O1s aumentaram após a adição dos íons Ce. Nesta Figura a energia de ligação para o pico Si2p é de aproximadamente 103,0 eV, correspondendo a ligação Si-O na reticulação SiO₂ da camada de silano. A energia de ligação para o pico de O1s (ao redor de 532.5 eV) confirma estas ligações. Para os grupos CH_n observa-se uma diminuição da contribuição quando as camadas são modificadas, em concordância com a maior participação dos outros grupos, entretanto o efeito da temperatura de cura sobre este pico não ficou bem determinado.



(a)



(b)

Figura 5.32 - Picos de XPS para O1s (a) e para Si2p (b) para camadas de BTSE com e sem adição de íons Ce. Amostras curadas a 150°C por 30 min.

É importante observar que não foi possível detectar a presença de íons Ce nas análises por XPS. Duas hipóteses podem ser levantadas para explicar este comportamento: a quantidade dos íons Ce presentes na camada é demasiado baixa (as análises por EDS semi-quantitativo dão suporte a esta hipótese), estando abaixo do limite de detecção do equipamento, ou os íons são encontrados muito profundos na camada e seu sinal não poderia ser detectado. Esta última hipótese foi baseada em análises de TOF-SIMS da distribuição de cério em BTSE dopado e usado para proteger o aço galvanizado, que revelou que os íons Ce parecem se acumular nas camadas mais internas da camada de silano (MONTEMOR et al., 2006c). Já em outro trabalho Trabelsi et al. (2006) empregando XPS comprovaram também a ausência de Ce na superfície do aço galvanizado protegido com camada de BTESPT modificada com Ce ou Zr, antes da imersão na solução de NaCl 0,005M. Porém depois de 5 dias de imersão, a análise de XPS detectou a presença de Ce(III) e Ce(IV), sugerindo que ambos os cátions estão presentes na camada interna.. O cobre e o Al não foram detectados durante as análises de XPS, indicando que a camada de silano cobre uniformemente o substrato metálico.

5.7 Conclusões parciais

Neste capítulo os resultados obtidos a partir da avaliação das camadas de BTSE modificadas nos permitem retirar as seguintes conclusões:

- Os resultados eletroquímicos mostraram que a introdução dos modificadores, Ce e nanopartículas de sílica, melhora a resposta anticorrosiva das amostras tratadas, aumentando o valor da impedância e também o comportamento passivo. Isto é conseguido principalmente através da polarização de reação de redução do oxigênio, que é provavelmente uma consequência da maior espessura e/ou melhor reticulação das camadas. Esta melhora de comportamento foi confirmada pelas imagens de AFM (mostrou camadas mais homogêneas) e pelas medidas de ângulo de contato (maiores valores para as amostras modificadas). Porém, em concordância com outros trabalhos já publicados (PALANIVEL et al., 2003; MONTEMOR et al., 2006a; SUEGAMA et al., 2006) foi verificado que existe um limite máximo para a adição de modificantes ao filme, tendo sido de 150 ppm para as nanopartículas e de 10⁻³ M para os íons Ce sob a forma de nitrato de cério (IV) e amônio. O melhor desempenho foi obtido quando os dois modificadores foram adicionados à camada indicando um efeito sinérgico.
- As micrografias obtidas por SEM e as análises por AFM, mostraram a presença de aglomerados de sílica distribuídos camada de silano. A análise por EDS destas regiões mostrou um elevado teor de C, indicando que os mesmos podem ter sido aprisionados em BTSE condensado em solução e que se adsorveu na superfície da amostra. Estes aglomerados se constituirão, provavelmente, em defeitos da camada por onde penetrará o eletrólito.
- O ajuste dos dados experimentais por meio de circuitos equivalente foi um instrumento eficaz para avaliar o efeito das diversas variáveis analisadas sobre a resposta EIS das amostras. A mais importante conclusão foi que, para as amostras modificadas pela adição de Ce e de nanopartículas de sílica, o tempo de cura de 30 minutos fornece a melhor resposta eletroquímica para eletrodos curados a 150°C. Este resultado não é concordante com a análise visual dos diagramas de EIS (Figura 5.27) e evidencia a importância do uso de métodos quantitativos para a avaliação de procedimentos experimentais. Este resultado foi determinante para o prosseguimento

do trabalho, uma vez que pudemos nos beneficiar de um menor tempo de cura para a realização do restante da investigação.

- Resultados de XPS sugerem que os íons de Ce promovem o processo de reticulação que ocorre durante a etapa da formação da camada de silano, levando a um aumento do teor de silício e a uma diminuição de grupos éster não hidrolisado. Tais íons não se encontram nas camadas superficiais do revestimento de BTSE mas de acordo como apresentado na literatura (MONTEMOR et al., 2006c; TRABELSI et al., 2006) podem se encontrar em regiões mais profundas do mesmo.
- Os resultados de FT-IR indicaram um efeito positivo dos dopantes sobre a reticulação da camada de silano.

6 Sistemas em bi-camada

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização microestrutural e investigação do comportamento eletroquímico de sistemas em bi-camada. Tais sistemas foram obtidos por uma camada de conversão de Ce aplicada diretamente sobre o substrato (Al 2024-T3) sobre a qual se aplicou a camada de BTSE. O objetivo é o de formar camadas com melhores propriedades anticorrosivas para a proteção da liga.

6.1 Projeto fatorial de experimentos para otimizar o banho de conversão de cério (BOX, 1978) (TAQUEDA, 2004)

O emprego de camadas de conversão de terras raras, particularmente as de Ce, como uma possível alternativa às camadas de conversão de Cr, tem sido investigado nas duas últimas décadas, havendo diversas publicações científicas a respeito deste assunto. No trabalho de mestrado, desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do DEQ-EPUSP, Palomino (2004) investigou o comportamento eletroquímico da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce (PALOMINO et al., 2003; PALOMINO et al., 2006a). Utilizando o trabalho desenvolvido como referência, resolveu-se otimizar a composição do banho de conversão de Ce de maneira a permitir a obtenção de camadas com características protetoras otimizadas em relação às utilizadas anteriormente (PALOMINO, 2004) e, se possível, com menores tempos de imersão.

Para a confecção de um projeto fatorial, são escolhidas variáveis independentes que influenciam sobre a chamada variável resposta. Neste estudo, a variável resposta escolhida foi o módulo da impedância das amostras revestidas em 5 mHz após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M; correspondente à última frequência investigada, e representativo de uma situação onde as reações de corrosão encontram-se em franco desenvolvimento. Por outro lado, as variáveis independentes estavam relacionadas à composição do banho de conversão (concentração de ácido bórico, de peróxido de hidrogênio e de cloreto de cério) e ao tempo de imersão da amostra no banho. Estas variáveis foram escolhidas por serem fatores que, potencialmente, devem influir diretamente na qualidade da camada de conversão e, conseqüentemente, na resistência à corrosão apresentada pela liga revestida.

Na elaboração de um projeto fatorial escolhe-se uma faixa de valores a ser investigada para as variáveis independentes determinando-se os níveis, que correspondem aos valores numéricos extremos assumidos pelas mesmas. O projeto fatorial utilizado neste estudo empregou quatro variáveis independentes (n) com dois níveis cada uma, dando origem a um projeto 2^n , sendo, portanto, constituído por $2^4 = 16$ ensaios, os quais foram realizados em duplicata (32 ensaios). Além do mais, quatro ensaios foram realizados no ponto central, correspondente à metade do intervalo escolhido para cada uma das variáveis independentes. Portanto, no total, foram realizados 36 ensaios.

A Tabela 6.1 apresenta os valores numéricos correspondentes aos dois níveis de cada variável independente. Os valores máximos foram retirados da literatura (XINGWEN et al., 2001), enquanto os mínimos foram obtidos do trabalho de Palomino (2004). Para o tempo de imersão, foram adotados os tempos de 10 minutos e 1 hora, de maneira a não tornar muito longo o processo. Para facilitar a análise matemática e a interpretação dos resultados, os dois níveis das variáveis são codificados com os números -1 e +1 (nível mínimo e máximo, respectivamente), tornando a variação linear, independente da faixa de valores escolhida para cada uma das variáveis independentes investigadas. A Tabela 6.2 apresenta a matriz de ensaios completa determinada para o projeto, em que as condições de cada ensaio encontram-se codificadas. Por outro lado, a ordem de preparação das amostras e de realização dos experimentos eletroquímicos pode ser observada na última coluna. Esta ordem foi determinada por sorteio, de modo a minimizar a ocorrência de erros sistemáticos.

Tabela 6.1 - Variáveis independentes do projeto fatorial com suas respectivas codificações e valores reais.

Variáveis independentes	Codificação dos níveis		
	Máximo [+1]	Médio [0]	Mínimo [-1]
Tempo de imersão (min)	60	35	10
Concentração de Ácido Bórico (g/l)	0,5	0,26	0,02
Concentração de Peróxido de Hidrogênio (ml/l)	12	7,35	2,7
Concentração de Cloreto de Cério (g/l)	13	7,73	2,46

Tabela 6.2 – Matriz completa de experimentos, com ordem aleatória para preparação das amostras e realização dos ensaios eletroquímicos.

Tratamento	Tempo	H ₃ BO ₃	H ₂ O ₂	CeCl ₃	Ordem do ensaio
1	-1	-1	-1	-1	31
2					23
3	+1	-1	-1	-1	28
4					33
5	-1	+1	-1	-1	16
6					25
7	+1	+1	-1	-1	06
8					10
9	-1	-1	+1	-1	20
10					17
11	+1	-1	+1	-1	09
12					13
13	-1	+1	+1	-1	24
14					27
15	+1	+1	+1	-1	07
16					35
17	-1	-1	-1	+1	21
18					05
19	+1	-1	-1	+1	32
20					29
21	-1	+1	-1	+1	26
22					04
23	+1	+1	-1	+1	19
24					30
25	-1	-1	+1	+1	36
26					18
27	+1	-1	+1	+1	11
28					08
29	-1	+1	+1	+1	12
30					03
31	+1	+1	+1	+1	01
32					02
33	0	0	0	0	14

34					34
35	0	0	0	0	15
36					22

A Tabela 6.3 apresenta os valores do módulo da impedância a 5 mHz, após 72 horas de imersão, para os diversos ensaios realizados. Na Tabela, o número corresponde ao número do tratamento, estando colocado entre parêntesis a ordem na qual o ensaio foi realizado.

Tabela 6.3 – Valores do módulo de impedância em 5mHz para os diversos ensaios.

Tratamento	1(31)	2(23)	3(28)	4(33)	5(16)	6(25)	7(6)	8(10)
Impedância	23570	27870	25234	29774	22580	18870	28450	32918
Tratamento	9(20)	10(17)	11(9)	12(13)	13(24)	14(27)	15(7)	16(35)
Impedância	29045	27659	32567	24009	22190	25984	26745	30699
Tratamento	17(21)	18(5)	19(32)	20(29)	21(26)	22(4)	23(19)	24(30)
Impedância	28561	32017	47345	49329	28451	24135	30981	25613
Tratamento	25(36)	26(18)	27(11)	28(8)	29(12)	30(3)	31(1)	32(2)
Impedância	26342	30692	63091	67151	21312	25722	27651	23003
Tratamento	33(14)	34(34)	35(15)	36(22)				
Impedância	35464	32341	37670	33014				

A avaliação da influência das variáveis independentes sobre o comportamento de impedância (variável dependente) da liga protegida com a camada de conversão não é uma tarefa evidente. Por exemplo, as amostras submetidas aos ensaios 16 e 23 apresentam respostas eletroquímicas semelhantes, apesar das condições para obtenção das camadas de conversão terem sido bastante diferentes. Por outro lado, a amostra que apresentou o pior desempenho foi àquela submetida ao tratamento 2, correspondente a um dos ensaios onde todas as variáveis independentes assumiram o limite inferior. Entretanto, o ensaio de número 32, para os quais todas as variáveis estavam em seu limite superior, não foi aquele onde se obteve melhor desempenho, mostrando, em análise preliminar, que existe uma complexidade na interação entre as variáveis independentes estudadas.

Os resultados dos efeitos e da análise de variância para estimativa do modelo, determinados pelo programa Minitab, são apresentados na Tabela 6.4. Na Tabela, as variáveis marcadas com asteriscos são aquelas estatisticamente significativas, e as codificações: X_1 , X_2 , X_3 e X_4 correspondem, respectivamente, ao tempo de imersão da amostra na solução de conversão e às concentrações de H_3BO_3 , H_2O_2 , e de $CeCl_3$.

Tabela 6.4 - Análise de variância para os resultados do projeto fatorial 2^4 .

Variáveis independentes	Efeitos	Coefficiente	Nível de significância
Constante		31174	0,000*
X_1	8223	4111	0,000*
X_2	-8184	-4092	0,000*
X_3	635	318	0,645
X_4	6577	3289	0,000*
X_1X_2	-5871	-2935	0,000*
X_1X_3	2524	1262	0,079
X_1X_4	6394	3197	0,000*
X_2X_3	-3972	-1986	0,009*
X_2X_4	-9023	-4511	0,000*
X_3X_4	1681	841	0,231
$X_1X_2X_3$	-1653	-827	0,238
$X_1X_2X_4$	-6839	-3420	0,000*
$X_1X_3X_4$	2067	1033	0,145
$X_2X_3X_4$	-1218	-609	0,381
$X_1X_2X_3X_4$	-3034	-1517	0,038*

* Estatisticamente significativo

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.4 podemos tirar as seguintes conclusões sobre o efeito das variáveis independentes sobre o comportamento de impedância da liga revestida:

- Para as variáveis independentes: X_1 ; X_2 ; X_4 , e para as combinações (efeitos sinérgicos) $X_1.X_2$; $X_1.X_4$; $X_2.X_3$; $X_2.X_4$; $X_1.X_2X_4$; $X_1.X_2 X_3 X_4$. O nível de significância é menor que 0,05, e, portanto, a população total de respostas depende destas variáveis independentes e destas combinações;

- Por sua vez, para a variável independente X_3 (concentração de peróxido de hidrogênio), assim como para as combinações $X_1.X_3$; $X_3.X_4$; $X_1.X_2.X_3$; $X_1.X_3.X_4$; $X_2.X_3.X_4$, o

nível de significância é maior que 0,05, e, portanto, a população total de respostas não depende desta variável ou das combinações apresentadas.

Assim, de acordo com a análise matemática do projeto fatorial, é possível supor que a variação da concentração de peróxido de hidrogênio sozinha não causa um efeito significativo sobre a melhora da qualidade da camada de conversão obtida. Por outro lado, como indicado no parágrafo precedente, esta variável atua sinergicamente com as demais, influenciando na formação da camada de conversão, e, conseqüentemente, no comportamento de impedância da amostra. Esta resposta encontra-se de acordo com o papel sugerido na literatura para este reagente na precipitação das camadas de conversão de Ce, e que consiste na oxidação em solução dos íons Ce^{3+} a Ce^{4+} (HINTON, 1988). Logo o efeito deste reagente sobre a precipitação da camada de conversão é indireto, como detectado na análise quantitativa do projeto fatorial.

A equação matemática que permite calcular o valor da impedância a 5 mHz é apresentada a seguir, considerando apenas as variáveis estatisticamente significativas. Na equação X_1 é o tempo de imersão da amostra na solução de conversão, e X_2 , X_3 e X_4 são, respectivamente, as concentrações de H_3BO_3 , H_2O_2 , e de $CeCl_3$, como já definido anteriormente:

$$Y = 31174 + 4111 X_1 - 4092 X_2 + 3289 X_4 - 2935 X_1.X_2 + 3197 X_1.X_4 - 1986 X_2.X_3 - 4511 X_2.X_4 - 3420 X_1.X_2.X_4 - 1517 X_1.X_2.X_3.X_4$$

No modelo apresentado o sinal negativo corresponde à variável ou combinação de variáveis que contribuem para a diminuição da impedância da amostra, enquanto que o sinal positivo é indicativo de que a variável ou combinação de variáveis em questão contribui para a melhora da resposta de impedância do sistema. A confirmação de que as variáveis envolvidas não podem ser interpretadas separadamente é indicada pela existência de termos interativos estatisticamente significativos no modelo. Por sua vez, o termo constante (31174) representa um valor médio de impedância, calculado pelo programa a partir dos valores experimentais encontrados na frequência de 5 mHz. O resultado indica também que, individualmente, as variáveis independentes: tempo de imersão (X_1) e concentração de ácido bórico (X_2), são as que mais contribuem para afetar a resposta de impedância da amostra. Também é possível verificar um forte efeito sinérgico negativo entre a concentração de ácido bórico e a concentração de cloreto de Ce (X_4), o que é coerente com a propensão do Al e de suas ligas a sofrer corrosão em meio ácido contendo cloretos.

Analisando os efeitos das variáveis independentes individualmente, é possível verificar que o tempo de imersão da amostra no banho de conversão (X_1) e a concentração de cloreto de cério (X_4) contribuem para aumentar a impedância do sistema. Por sua vez, o aumento da concentração de ácido bórico (X_2) provoca uma diminuição na impedância, o que significa que esta variável prejudica a formação da camada de conversão. A contribuição negativa do aumento da concentração de ácido bórico para a eficiência da formação da camada de conversão está de acordo com o fato de que a camada precipita pelo aumento local do pH da solução sobre os sítios catódicos (HUGHES et al., 2000), logo um pH muito ácido, bem como uma elevada capacidade tamponante do ácido utilizado, deve prejudicar a formação da camada de conversão. Por outro lado, a presença de um meio ácido é indispensável para a precipitação da camada, uma vez que o mesmo provoca a dissolução da camada de óxido espontaneamente formada sobre a superfície do Al (POURBAIX, 1974) facilitando a precipitação da camada de conversão sobre toda a superfície da liga. O uso de um meio básico é inadequado pelo extenso ataque ao Al, e também pelo fato de que provocaria uma precipitação não controlada da camada de Ce.

O coeficiente de correlação determinado para o modelo foi $R^2 = 0,9255$ e a análise dos resíduos, apresentada na Figura 6.1, não apresentou qualquer tendência que comprometesse o mesmo. Portanto, a sua interpretação é confiável. O fato da análise de resíduos se apresentar alinhada e distribuída aleatoriamente em torno da linha média quer dizer que o modelo é uma boa representação dos resultados experimentais.

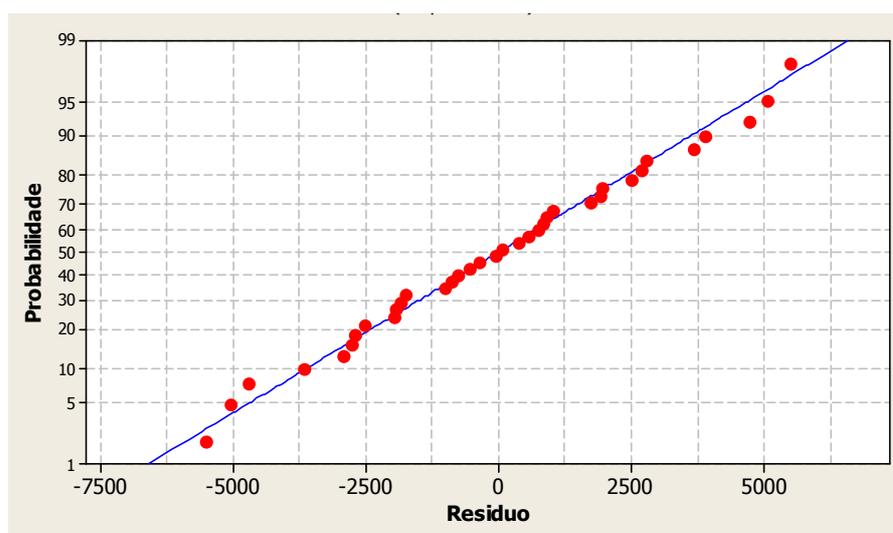


Figura 6.1 - Gráfico dos resíduos, em papel de probabilidade normal, para o projeto fatorial 2^4 para otimização das condições de obtenção da camada de conversão de Ce sobre a liga de Al 2024-T3.

A Tabela 6.5 apresenta a comparação entre os valores de impedância a 5 mHz calculados através da equação obtida a partir do projeto fatorial e os valores médios obtidos experimentalmente. As diferenças entre os dois valores são bastante pequenas, com exceção feita aos ensaios realizados no ponto central do intervalo escolhido (33, 34, 35, 36). Através da Tabela, pode-se constatar que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios 19/20 e 27/28, sendo o desempenho destes últimos substancialmente superiores a todos os demais. A comparação dos diagramas de impedância para estes tratamentos após 72 horas de ensaio encontra-se apresentada na Figura 6.2.

Tabela 6.5 - Comparação entre os valores de impedância a 5 mHz obtidos experimentalmente e pelo modelo matemático determinado a partir do projeto fatorial.

Tratamento	Resultado obtido a partir do modelo matemático	Resultado Experimental Médio
1	23534	25720
2		
3	27426	27504
4		
5	30408	29725
6		
7	30172	30684
8		
9	30540	28352
10		
11	28364	28288
12		
13	23402	24087
14		
15	29234	28722
16		
17	28934	30289
18		
19	53226	48337
20		
21	25376	26293
22		
23	30316	28297
24		

25	29872	28517
26		
27	60232	65121
28		
29	24438	23517
30		
31	23310	25327
32		
33	31174	36137
34		
35		
36		

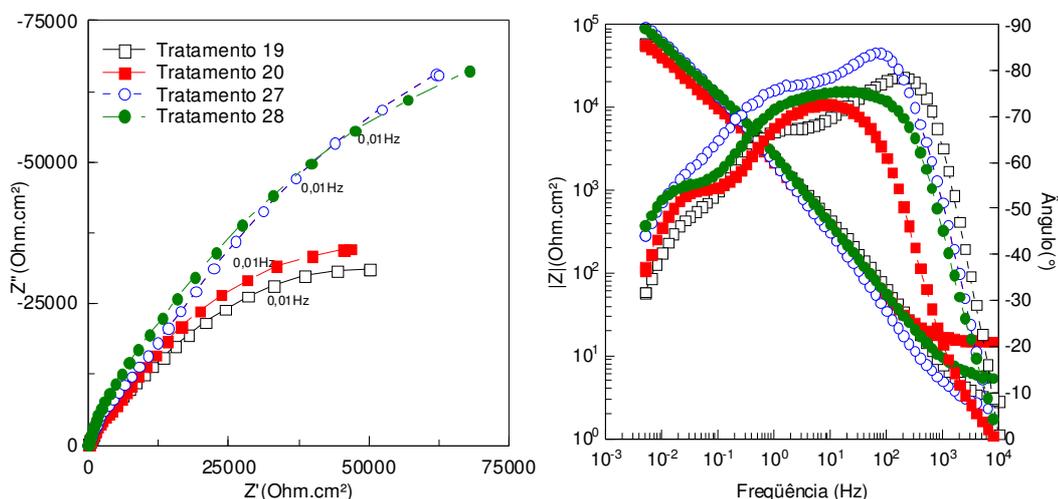


Figura 6.2 - Comportamento de impedância para amostra da liga Al2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce após 72 h de imersão em NaCl 0,1M. Melhores resultados obtidos no projeto fatorial. Na legenda o número do tratamento.

A Figura 6.2 mostra também um elevado grau de reprodutibilidade para os ensaios repetidos. Neste ponto, é importante ressaltar que as diferenças observadas no diagrama de ângulo de fases de Bode na região de altas frequências podem ser explicadas pela elevada sensibilidade desta grandeza a fatores como resistência do eletrólito e posicionamento do eletrodo de referência. Desta maneira, pequenas alterações nestas duas variáveis podem acarretar grandes diferenças nos valores de ângulos de fases AF. Efetivamente, pode-se verificar que, para as quatro amostras representadas, existe uma relação inversa entre o módulo da impedância e o ângulo de fases na região AF. Assim, quanto maior o módulo da impedância AF, menor o ângulo de fases apresentado pela amostra nesta região. Esta hipótese foi comprovada realizando-se ensaios de impedância na região AF onde foi verificado que à

medida que o eletrodo de referência era afastado da superfície do eletrodo de trabalho diminuía o ângulo de fases, este fator sendo mais significativo em eletrólitos de alta condutividade como o utilizado no presente trabalho, pois, na escala logarítmica, pequenas diferenças na região de impedâncias entre 1 e 10 significam grandes deslocamentos nesta escala. Por outro lado, estes resultados nos alertaram para a importância da configuração da célula para uma análise adequada dos resultados de EIS, como estes resultados foram quase os primeiros obtidos durante a tese (logo após o término do mestrado e antes do início dos estudos com os silanos), nas medidas com silanos um cuidado extremo foi tomado quanto ao posicionamento do eletrodo de referência.

As curvas de polarização anódica obtidas logo após o término dos diagramas da Figura 6.2 encontram-se apresentadas na Figura 6.3. Observa-se que, para os quatro experimentos realizados, a liga ainda se encontra no estado passivo. Porém o PCA das amostras 27 e 28, de maiores impedâncias, foi mais negativo, bem como a região passiva associada às mesmas foi mais extensa. Quanto à reprodutibilidade das curvas, verifica-se que a mesma é boa, porém inferior à dos experimentos de impedância, o que pode ser explicado, eventualmente, pelo uso de uma velocidade de varredura relativamente alta.

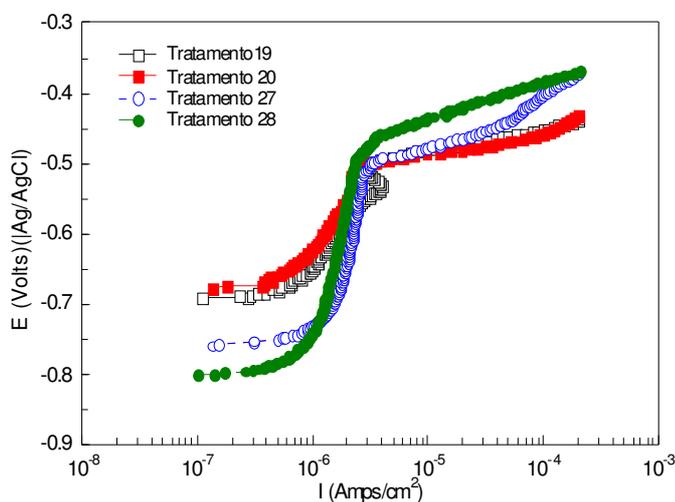


Figura 6.3 - Curvas de polarização anódica, em solução de NaCl 0,1 M, para a liga Al-2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce. Curvas obtidas após os ensaios de impedância da Figura 6.3. Na legenda o número do tratamento (Tabela 6.2). Velocidade de varredura: $0,5 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$.

A Figura 6.4 apresenta a comparação entre os resultados de EIS das amostras que apresentaram melhor e pior desempenho. Na mesma fica evidenciado que a composição do banho afeta de maneira considerável a proteção conferida pela camada. Para a amostra que

apresentou pior desempenho (experimento 2) verifica-se que, na região AF, o diagrama não é caracterizado pela existência de duas constantes de tempo, como é característico para as camadas de conversão de Ce obtidas por esta metodologia (Palomino, 2004), indicando uma qualidade inferior da camada precipitada sob estas condições.

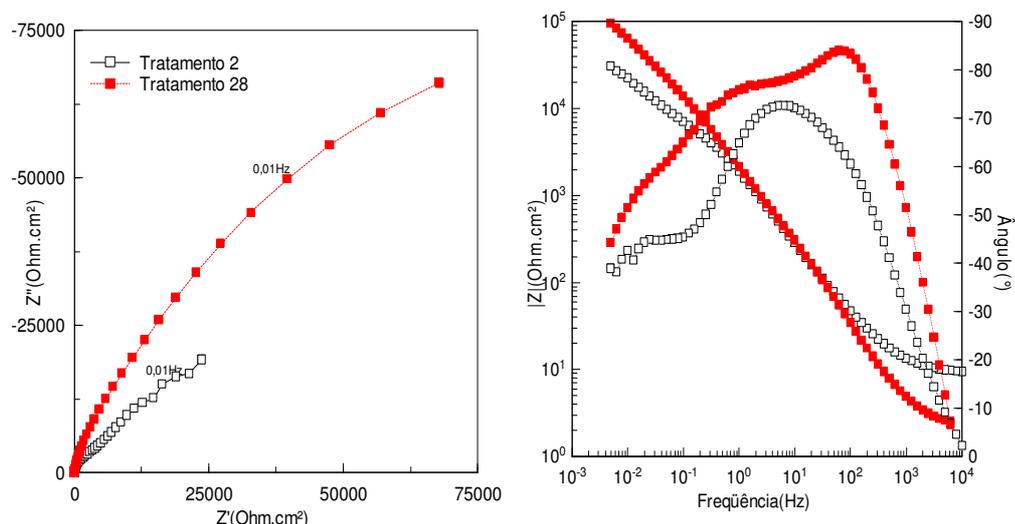


Figura 6.4 - Comportamento de impedância, após imersão em solução de NaCl 0,1M por 72h, para amostra da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce. Melhor (28) e pior (2) resultado obtido pelo projeto.

Levando-se em conta os resultados do projeto fatorial considerou-se a composição otimizada do banho de conversão de Ce como sendo aquela apresentada na Tabela 6.6. Estas condições foram utilizadas para a obtenção de todas as camadas de conversão de Ce obtidas no presente trabalho. A partir dos valores apresentados na Tabela é possível supor que um aumento na concentração de cloreto de cério poderá aumentar ainda mais a resistência da camada de conversão. Por outro lado, um aumento do tempo de imersão embora possa ter resultados positivos não apresenta interesse comercial.

Tabela 6.6 - Composição da solução de conversão otimizada pelo projeto fatorial em valores codificados e reais.

Variáveis independentes	Codificação dos níveis	Valores reais
Tempo de imersão	1	60 min
Concentração de Ácido Bórico	-1	0,02 g/L
Concentração de Peróxido de Hidrogênio	1	12 ml/L
Concentração de Cloreto de Cério	1	13 g/L

A micrografia apresentada na Figura 6.5 mostra claramente que a camada de Ce formada a partir do banho com composição determinada pelo projeto fatorial apresenta-se compacta e homogênea. Análises do teor de Ce, por EDS semiquantitativo, em três diferentes regiões da amostra cuja micrografia está apresentada nesta Figura, indicaram teores de 19,8 % (at), por sua vez, a análise EDS da camada obtida com um banho com composição igual à do tratamento 2, apontou um teor médio de Ce de 13,9 % (at).

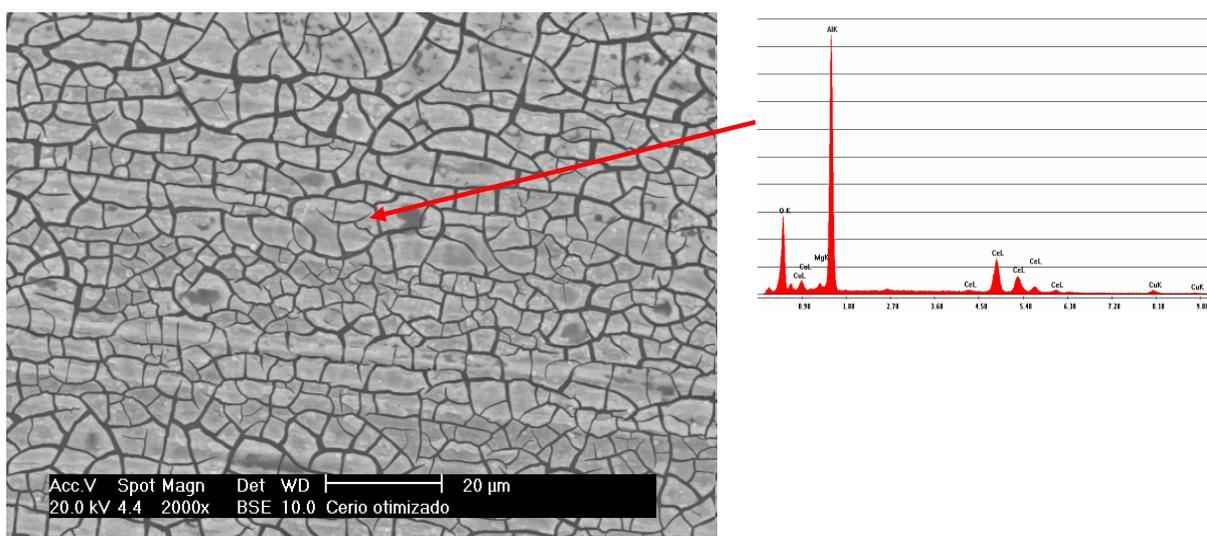


Figura 6.5 - Micrografia, obtida por SEM, da superfície da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce obtida a partir das condições determinadas na Tabela 6.6 (solução de conversão otimizada). Aumento de 2000X. No detalhe, espectro EDS da região representada.

6.2 Investigação da propriedade de auto-regeneração da camada de conversão de Ce

Além das boas propriedades anticorrosivas, um dos fatores determinantes para a ampla utilização das camadas de conversão de cromo consiste nas suas propriedades de auto-regeneração (ARAMAKI, 2003 a; 2003b; 2003c; 2005; TRABELSI et al., 2005b; ZHELUDKEVICH et al., 2005; CABRAL et al., 2006), conferida pela capacidade dos íons cromato em migrar para as regiões defeituosas do revestimento onde irão se reduzir e regenerar a camada. Em trabalhos recentes alguns autores têm sugerido que íons Ce também apresentam propriedades de auto-regeneração (*self-healing*) (BUCHHEIT et al., 2002; PALANIVEL et al., 2003). De acordo com o proposto, para as ligas de Al da série 2024, a atividade catódica sobre as partículas enriquecidas em cobre pode causar um gradual aumento

local do pH em suas vizinhanças, gerando condições para a precipitação da camada da conversão Ce sobre as mesmas, e bloqueando as reações de redução, em um mecanismo similar para àquele proposto para as camadas de cromato (CAMPESTRINI et al., 2001), com a diferença que para estas últimas é a atividade catódica quem provoca o efeito auto-regenerativo.

A fim de verificar as propriedades de auto-regeneração das camadas de conversão de Ce uma amostra da liga Al 2024-T3 lixada com lixa d'água de carbeto de silício até granulometria 600 foi imersa em uma solução de NaCl 0,5 M juntamente com uma amostra revestida com camada de conversão de Ce. Após 72 h de experimento a amostra não revestida foi retirada da solução e submetida a análise por SEM-EDS. A Figura 6.6 apresenta uma micrografia da superfície desta amostra onde os dois principais intermetálicos encontrados na microestrutura da liga estão presentes. Nota-se a presença de precipitados sobre ambos os intermetálicos, cujos espectros EDS, apresentados na mesma Figura, mostram um pico intenso de Ce, confirmando que os íons dissolvidos da camada são depositados nos locais ativos da amostra lixada. Vale a pena mencionar que esta característica foi observada em quase todos os intermetálicos na superfície do eletrodo, sendo que os intermetálicos Al-Cu-Mg (os menores da Figura) apresentavam-se sempre desgastados, indicando que a precipitação da camada de conversão de Ce sobre os mesmos está associada ao desenvolvimento de uma intensa atividade eletroquímica entre eles e matriz. Os resultados gerais apresentados neste parágrafo estão em acordo com os encontrados por Jakab et al. (2005) que verificaram a eficiência de inibição de corrosão da liga Al 2024-T3 por íons livres de Ce e de Co, liberados por uma liga amorfa de Al-Ce-Co, e indicam capacidade auto-regenerativa das camadas de conversão de Ce. Jakab et al. (2005) mostraram também que os íons de Ce liberados podiam ser transportados para um risco isolado, feito em uma amostra com camada.

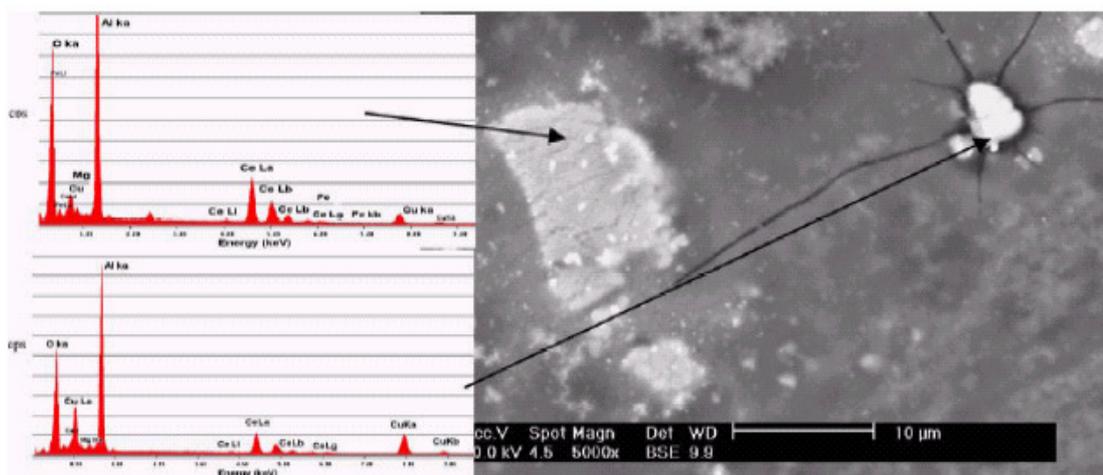


Figura 6.6 - Imagem por SEM de uma amostra da liga Al2024-T3 desbastada com lixa 600 e exposta durante 72 horas em uma solução de NaCl 0,5 M ao mesmo tempo que uma amostra revestida com camada de conversão de Ce. Os espectros de EDS correspondem a uma análise executada nos intermetálicos visíveis na Figura.

6.3 Sistemas em bi-camada Ce-silano

Uma vez otimizada a composição do banho, a próxima etapa consistiu em produzir os sistemas em bi-camada e avaliar o seu comportamento eletroquímico. As camadas foram produzidas pela imersão da amostra submetida ao pré-tratamento padrão (NaOH + HAc) na solução de conversão segundo as condições apresentadas na Tabela 6.6. Em seguida, após lavagem abundante e secagem, as mesmas eram imersas durante 2 minutos na solução de BTSE hidrolisada (4% BTSE/48% água DI/48% etanol), deixadas secar ao ambiente por dois minutos, e em seguida curadas a 100° C durante 10 minutos.

A Figura 6.7 mostra a resposta de impedância, até 72 horas em solução de NaCl 0,1 M, de uma amostra da liga revestida com a bi-camada de Ce-silano. Os diagramas mostram que a impedância da amostra inicialmente aumenta e depois mantém-se constante durante o restante do período do teste, indicando uma boa resistência à corrosão. Além disso, ao fim do período de ensaio, o módulo da impedância é maior que 10^5 Ohm.cm^2 . Como para o substrato protegido apenas com a camada de silano, duas constantes de tempo capacitivas podem ser facilmente distinguidas na região AF do diagrama de ângulo de fases de Bode (VAN OOIJ, ZHU, 2001); mostrando que, provavelmente, os silanos também formam uma camada intermediária quando depositados sobre a camada da conversão de Ce. Além do mais, o comportamento altamente capacitivo exibido por estas amostras na região AF indica que as duas camadas atuam aditivamente na proteção contra a corrosão, formando uma camada mais

espessa. Esta hipótese é fortalecida pelo fato das camadas de conversão de Ce produzidas segundo o procedimento proposto no presente trabalho apresentarem resposta de impedância na mesma faixa de frequência que aquela observada para a camada de silano (Figura 6.2) (PALOMINO, 2004).

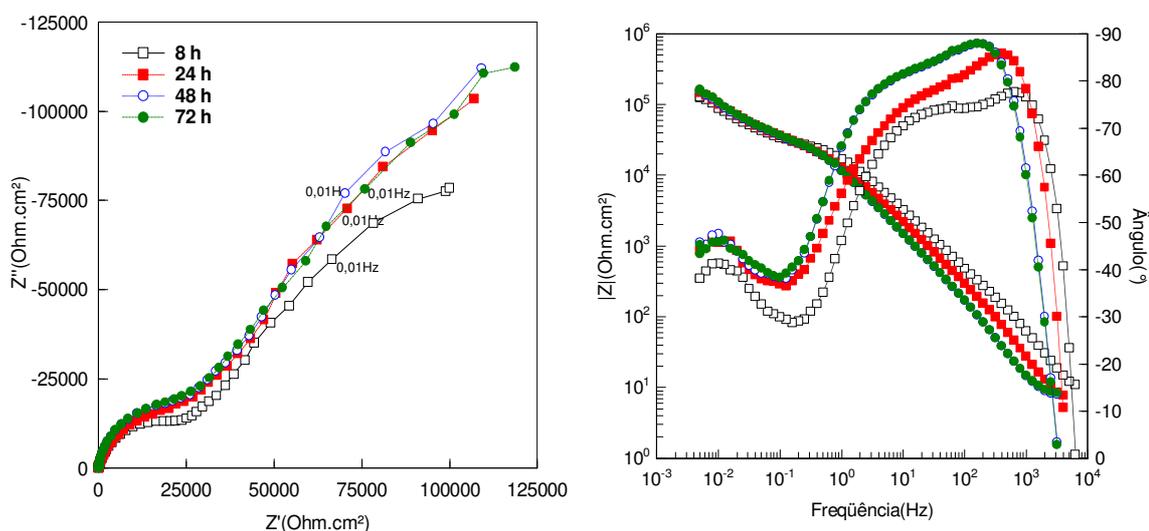


Figura 6.7 - Evolução dos valores de impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga Al 2024-T3 recoberta pela bi-camada Ce-silano. Cura a 100° C durante 10 minutos.

A modificação da forma dos diagramas de impedância na Figura 6.7 mostra que, durante o período de ensaio, há uma evolução dos fenômenos interfaciais, que pode ser bem avaliada reportando-se ao diagrama de ângulo de fase de Bode. Com o aumento do tempo de ensaio, a constante de tempo AF é deslocada gradualmente para frequências mais baixas, indicando uma progressiva hidratação da camada protetora Ce-Si. Este deslocamento é acompanhado por um aumento do caráter capacitivo do diagrama, o que pode estar associado a continuação da reticulação da camada em solução como mostrou Montemor et al. (2004). Além disso, há um aumento do ângulo de fases associado com a constante de tempo em BF, que, não obstante, parece não ser deslocada em frequência. Esta seqüência de eventos indica o desenvolvimento de um mecanismo de obstrução, onde os produtos de corrosão precipitam nos locais defeituosos do revestimento aumentando a resistência à corrosão, apesar de, provavelmente, a água estar penetrando na camada. Além do mais, entre 48 e 72 horas de teste, os diagramas são praticamente idênticos e as constantes de tempo em AF e MF se sobrepõem, sendo dificilmente diferenciáveis entre si, indicando uma boa estabilidade da camada, já que a mesma, aparentemente não evolui com o tempo de ensaio. Esta seqüência de fenômenos é muito semelhante à proposta por Palomino (PALOMINO, 2004; PALOMINO et

al., 2006) para explicar a resposta de EIS de camadas de conversão de Ce sobre a liga Al 2024-T3, o que reforça a hipótese de que as duas camadas atuam conjuntamente. Por outro lado, ao se analisar o comportamento da constante de tempo MF, associada à existência de uma camada interfacial quando o Al é protegido apenas por silano (VAN OOIJ, ZHU, 2001; ZHU, VAN OOIJ, 2003; ZHU, 2005), verifica-se que a mesma não tem suas frequências características deslocadas com o tempo de ensaio, e que o comportamento capacitivo aumenta, sugerindo também uma melhora das propriedades desta camada.

As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam, respectivamente, a comparação entre diagramas de impedância, obtidos em solução NaCl 0,1 M, para amostras da liga Al 2024-T3 recobertas com camada de Ce otimizada, com a camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.) ou com a bi-camada Ce-silano para os tempos de ensaio de 24 e 72 horas. É possível verificar um aumento significativo na impedância causado pela presença da bi-camada. Por outro lado, para a amostra revestida apenas com a camada de Ce observa-se um maior aumento da impedância com o tempo de ensaio, o que, como já discutido por Palomino et al. (2006a) deve-se a uma combinação de um mecanismo de bloqueio de poros conjuntamente com um mecanismo de auto-regeneração da camada de Ce. No caso da amostra protegida pela bi-camada este último efeito não é observado, ou então é minimizado, devido à presença da camada de silano que impede o contato direto da camada de Ce com a solução. Entretanto a camada de BTSE otimizada também melhora de comportamento, apontando para um efeito benéfico dos modificantes.

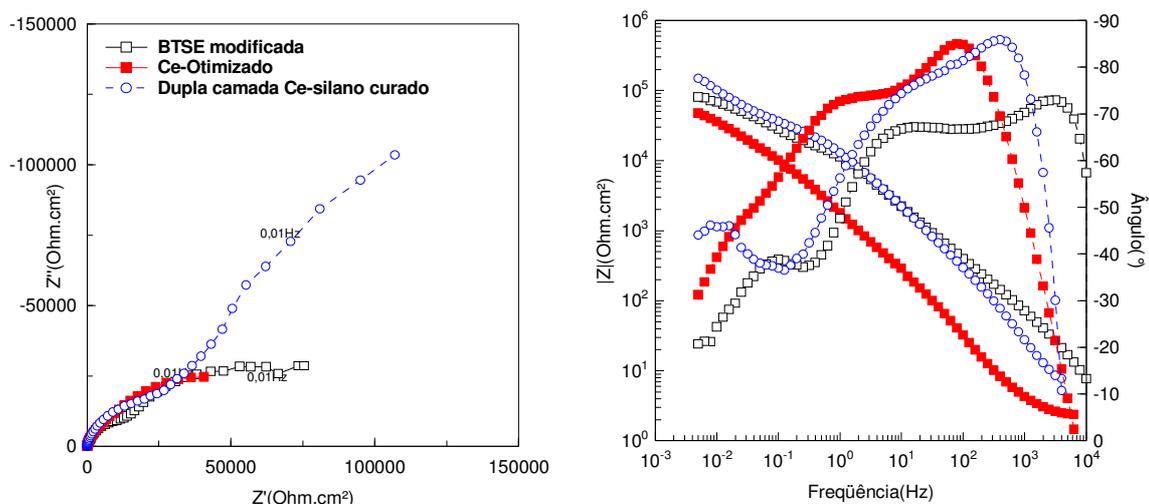


Figura 6.8 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.) e com a bi-camada Ce-silano. Tempo de ensaio: 24h.

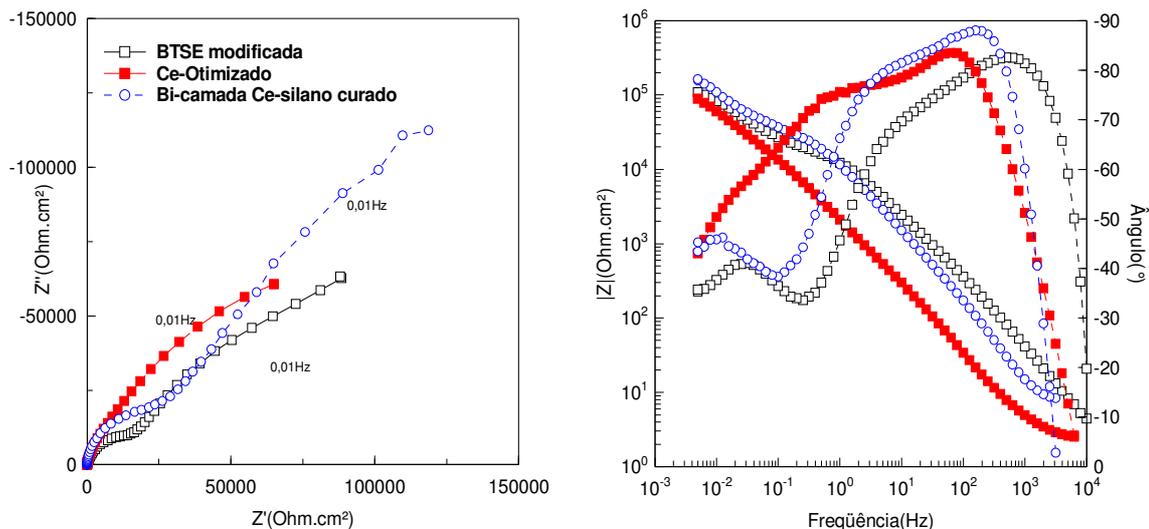


Figura 6.9 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150°C durante 30 min.) a e com bi-camada Ce-silano. Tempo de ensaio: 72h. Amostra com bi-camada curada a 100°C por 10 minutos.

As melhores características protetoras da bi-camada também puderam ser constatadas através das curvas de polarização anódica obtidas após 72 horas de imersão no eletrólito agressivo (Figura 6.10), que mostra uma diminuição da corrente passiva para a amostra revestida com a mesma quando comparada às demais camadas.

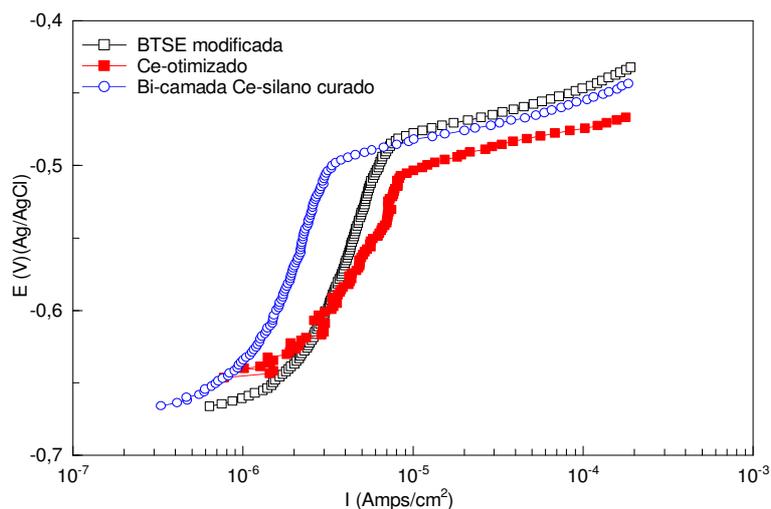


Figura 6.10 - Curvas de polarização anódica, em solução de NaCl 0,1M, para a liga de alumínio 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano, camada de conversão de Ce otimizada e com camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Curvas obtidas após o término dos diagramas apresentados na Figura 6.9.

A Figura 6.11 apresenta as curvas de polarização catódica, após 24 horas de contato com a solução de NaCl 0,1 M, para amostras revestidas com os três revestimentos representados nas Figuras 6.9 e 6.10. É possível verificar que a presença da bi-camada provoca uma polarização adicional desta curva, principalmente na região relacionada à difusão do oxigênio, mostrando que a mesma bloqueia mais efetivamente a superfície impedindo o acesso de espécies agressivas, sendo este um bom indício de que ela recobre mais uniformemente a superfície. Por sua vez, com o aumento da sobretensão, a reação de redução do H^+ passa a ocorrer, e a corrente volta a aumentar a partir de um potencial de aproximadamente -1,0 V (Ag/AgCl).

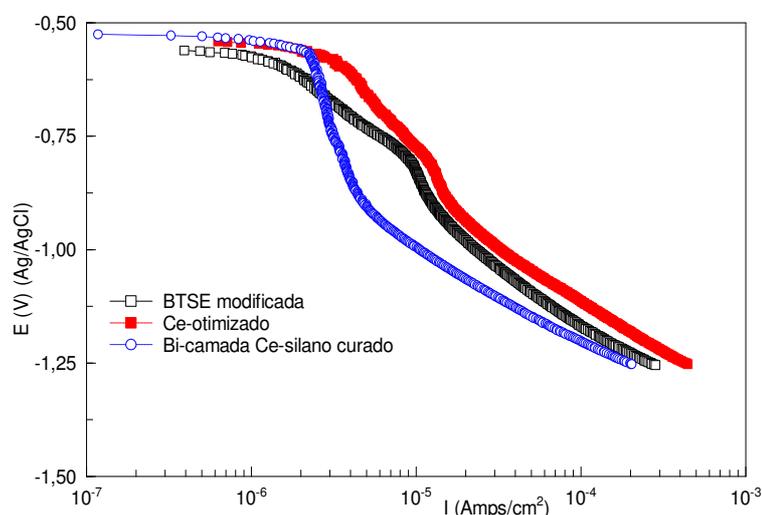


Figura 6.11 - Curvas de polarização catódica, em solução de NaCl 0,1M, para a liga de alumínio 2024-T3 revestida com camada de conversão de Ce otimizada, camada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio (cura a 150° C durante 30 min.) e com bi-camada Ce-silano. Tempo de imersão 24 horas. Amostras com bi-camada curada a 100° C por 10 minutos.

Para complementar a caracterização eletroquímica do sistema em bi-camada e comparar seu desempenho anticorrosivo com as demais camadas produzidas, medidas de resistência de polarização foram realizadas com amostras da liga 2024-T3 recoberta com diferentes revestimentos. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.7. Os resultados só fizeram confirmar o anteriormente obtido; com a amostra revestida com a bi-camada apresentando maiores valores, mesmo considerando que a mesma foi submetida a um procedimento de cura muito mais brando quando comparado às demais. Além do mais, os

valores são extremamente compatíveis com o limite baixa frequência da impedância (5 mHz), mostrando uma boa concordância para as duas metodologias.

Tabela 6.7 - R_p e módulo da impedância para a liga Al 2024-T3 protegida com diferentes camadas após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Monocamadas curadas a 150 °C durante 30 min. Bi-camada curada a 100 °C durante 10 min.

Tratamento	Al	Al-BTSE	Al-Ce	Al-BTSE (modif.)	Al-Ce-BTSE
R_p (Ohm.cm²)	5797,6	46172	58150	92356	114110
Z' (Ohm.cm²) a 0,005 Hz	4626,3	24082	66356	88000	113280

Como etapa final da caracterização eletroquímica, foram comparadas as micrografias das superfícies de amostras preparadas de acordo com os diferentes procedimentos antes e depois da imersão durante 72 horas no eletrólito teste. Este tempo foi escolhido por ter sido o mais frequentemente utilizado para os ensaios de EIS. Na Figura 6.12 são apresentadas as micrografias, obtidas por SEM. A temperatura e o tempo de cura usado foi de, 100°C e 10 minutos, com exceção da amostra BTSE modificada que foi de 150° C durante 30 min.

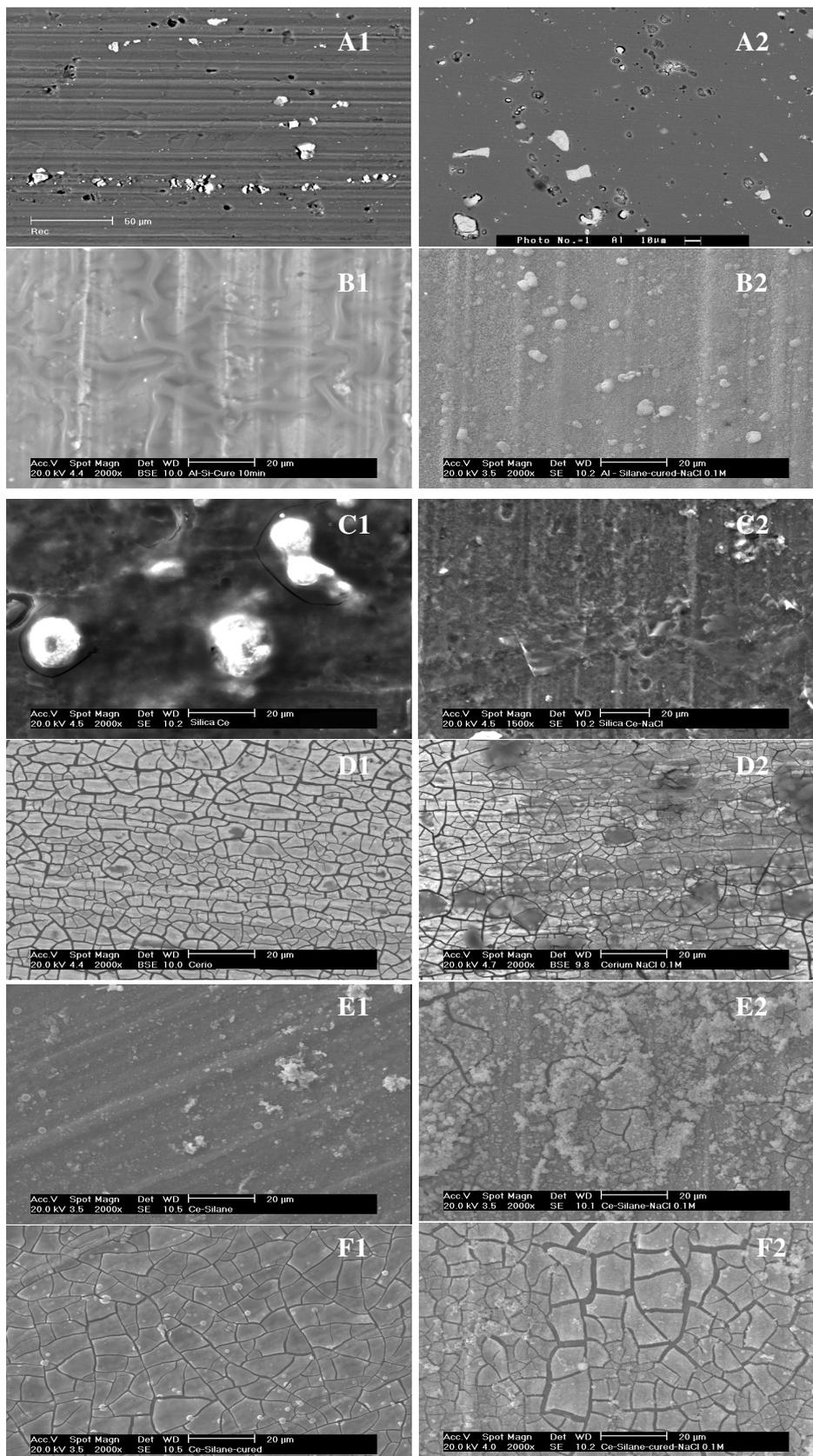


Figura 6.12 - Micrografias obtidas por SEM da liga Al 2024-T3 antes da imersão (A1, B1, C1, D1, E1,F1) e depois da imersão (A2, B2, C2, D2, E2,F2) em NaCl 0,1M durante 72 h. (A) Sem camada (após pré-tratamento padrão); (B) camada de silano; (C) Camada de silano modificada; (D) Camada de cério; (E) bi-camada Ce-silano (não curado); (F) bi-camada Ce-silano (curado).

A amostra sem camada, Figura 6.12 (A1), exhibe numerosas partículas intermetálicas de formas irregulares, e também um grande número de cavidades. Esta última característica, provavelmente, ocasionada pelo destacamento dos intermetálicos durante a etapa de pré-tratamento. Após o ensaio, Figura 6.12 (A2), percebe-se que a amostra passou por um processo de corrosão superficial generalizado (as marcas de laminação não são mais visíveis), entretanto, o processo de corrosão está localizado principalmente nas vizinhanças dos intermetálicos.

A Figura 6.12 (B1) mostra a superfície de uma amostra coberta só com BTSE. Pouco sinal dos intermetálicos é visível na superfície, indicando a formação de uma camada espessa e compacta, porém, como já discutido anteriormente, a camada não se apresenta uniforme em toda a superfície. Após a exposição ao meio corrosivo, Figura 6.12 (B2), é possível observar a formação de uma grande quantidade de produtos de corrosão insolúveis ou precipitados sob a camada (a amostra foi vigorosamente lavada), indicando que as condições do tratamento não formam uma camada muito compacta.

A Figura 6.12 (C1) apresenta micrografias de uma amostra revestida com BTSE modificado pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e com a adição de 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. É possível observar a presença de uma camada de silano uniforme e de nanopartículas de sílica aglomeradas e distribuídas. Na Figura 6.12 (C2), após 72 horas de exposição em NaCl 0,1M, podemos observar a presença de poucos produtos de corrosão, em comparação com a amostra não modificada, confirmando o efeito benéfico da adição dos modificadores.

A Figura 6.12 (D1), com camada de conversão de Ce, apresenta a aparência usual de lama seca associada a estas camadas. Entretanto, este aspecto não está mais presente na amostra que foi revestida com camada de silano e que não foi submetida ao procedimento de cura, Figura 6.12 (E1). Mesmo que se aceite geralmente que a microestrutura rachada das camadas de conversão de Ce é devida ao processo de secagem (CAMPESTRINI (2002); (2004)), alguns autores têm proposto que esta característica pode ser ocasionada por uma taxa de precipitação rápida (XINGWEN et al., 2000), ou então devido à introdução de tensões durante o crescimento da camada (ZHANG et al., 2002). Não obstante, nos trabalhos previamente publicados, nenhuma evidência foi apresentada de que as rachaduras da camada da conversão de Ce não foram provocadas pelo vácuo no interior da câmara do SEM. O fato de que depois da etapa de cura o aspecto de lama seca da camada de conversão de Ce volta a ser evidenciado na imagem de SEM, Figura 6.12 (F1), parece provar definitivamente que a

etapa de secagem é a real força motriz que ocasiona a rachadura superficial da camada. Além do mais, na amostra revestida com a bi-camada, Figura 6.12 (F1), a rede de rachaduras é menos intensa quando comparada à amostra recoberta apenas com camada de Ce, Figura 6.12 (D1), e as mesmas parecem mais estreitas. Isto ocorre, provavelmente, devido à introdução de forças de compressão superficiais durante a reticulação da camada de silano na etapa de cura.

Após o período de teste de 72 horas, na Figura 6.12 (D2), obtida de uma amostra revestida com Ce, é possível observar o acúmulo de uma pequena quantidade de produtos de corrosão na superfície da amostra. Para as amostras protegidas com bi-camada, Figuras 6.12 (E2) e (F2), há uma precipitação de produtos de corrosão, que é menos intensa nesta última amostra, confirmando o efeito benéfico da reticulação na proteção contra a corrosão proporcionada pelas camadas de silano. Por outro lado, a precipitação de produtos de corrosão em todas as amostras revestidas confirma o mecanismo de bloqueio de poros proposto para explicar a resposta de impedância observada para as diferentes camadas.

6.3.1 Caracterização microestrutural e química da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano

As intensidades dos picos de Si no espectro EDS para amostras de Al 2024-T3 cobertas com silano e com bi-camada Ce-silano são apresentadas na Figura 6.13. Não foram encontradas diferenças nas análises, indicando que as moléculas de silanos têm afinidades semelhantes pela superfície da liga e pela camada de conversão de Ce. Porém, um pico mais intenso de Si foi observado na amostra curada, indicando que o procedimento de cura aumenta a adesão das moléculas de silano à superfície da amostra ou densifica a camada, como sugerido por diversos autores (OOIJ et al., 2000; FRANQUET et al., 2001; DEFLORIAN et al., 2006). A intensidade do sinal de Ce também é maior nas camadas curadas, o que pode ser devido à secagem da amostra durante o processo.

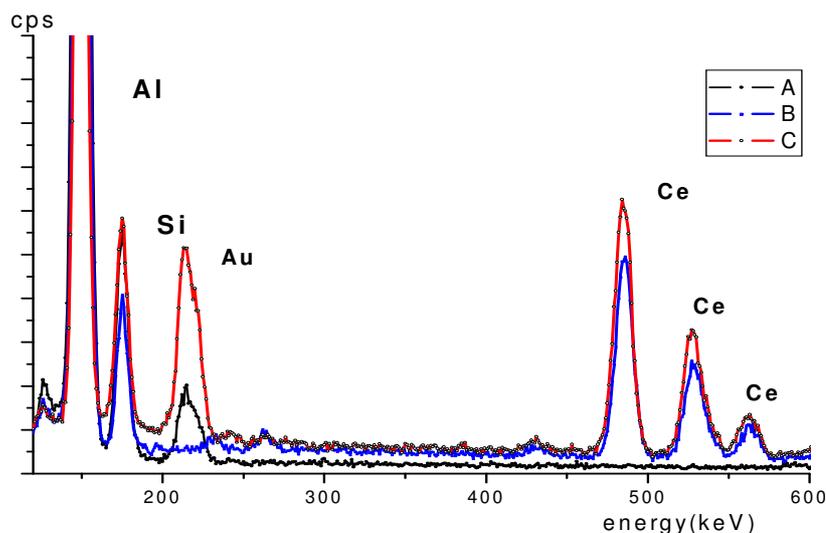


Figura 6.13 - Intensidade dos sinais do Si e do Ce no espectro EDR-X de amostras da liga de Al 2024-T3 coberta com: (A) Al-Si (curado); (B) Al-Ce-silano (não-curado); (C) Al-Ce-silano (curado). Amostras curadas durante 10 minutos a 100° C.

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para a observação da topografia da superfície da liga Al 2024-T3 revestidas com a bi-camada Ce-silano. Na Figura 6.14 é possível observar que a camada apresenta variações na espessura, mostradas pela variação na tonalidade de cor mais escura, e que a rugosidade da bi-camada formada tem um valor de aproximadamente 839 nm. Na imagem topográfica por 3D podemos confirmar que o crescimento da camada de BTSE acompanha a aspereza da camada de conversão de Ce.

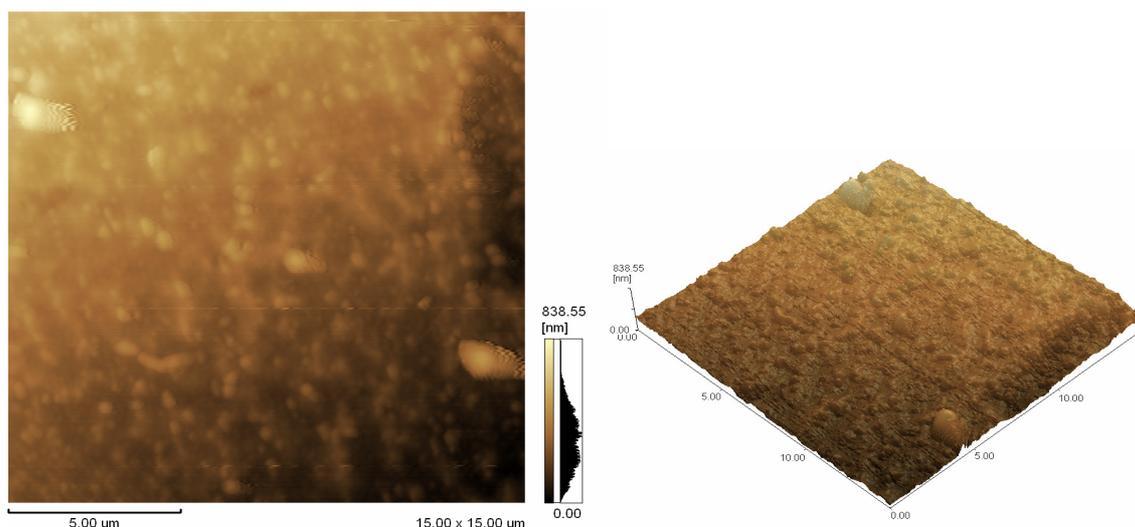


Figura 6.14 - Imagem por AFM da superfície da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano. Amostra curada durante 10 minutos a 100° C.

A Tabela 6.8 apresenta a composição percentual em profundidade da bi-camada obtida por “*sputtering*” durante análise por XPS. Os resultados mostram que a camada de silano depositada não se apresenta homogênea, uma vez que pequenas quantidades de Ce e de Al são detectadas desde o início da medida. Por sua vez, a relação entre o C e o Si, após a remoção da contaminação de hidrocarbonetos, é ao redor de 0,4, muito longe da estequiometria esperada da camada de silano. Esta relação torna-se aproximadamente constante para tempos maiores de desbaste (>60 minutos). Isto sugere que um processo de perda de carbono ocorreu durante a formação da camada de silano e/ou cura, que influenciam obviamente na estabilidade e nas propriedades da camada. Vários autores (GARCIA-HERAS et al., 2004; CABRAL et al., 2006; MONTEMOR et al., 2006b; MONTEMOR 2006c; MONTEMOR; FERREIRA, 2007b) têm sugerido que a presença de íons Ce pode catalisar a reticulação de camada de silano, aumentando a sua resistência à corrosão. Recentemente, Montemor et al. (2007b) propuseram que o Ce poderia participar da rede de silano, ligando-se diretamente aos átomos de Si (Figura 2.4). Resultados anteriores discutidos neste capítulo (Figura 6.6) mostram que íons Ce podem passar para a solução a partir da camada de conversão de Ce. Estes íons liberados poderiam substituir o C na rede de silano polimerizada, justificando a diminuição no teor deste último elemento. Na Tabela 6.8 verifica-se um aumento importante no teor de Ce da camada analisada à medida que o tempo de *sputtering* aumenta. Para 6 minutos de desbaste, o somatório das quantidades atômicas de C e Ce (19) corresponde ao teor de Si na camada (19), o que corresponderia ao Si completamente hidrolisado, e com átomos de Ce substituindo os radicais etila. Para maiores tempos de *sputtering* a resposta da camada de conversão de Ce passa a predominar e esta relação deixa de ser verdadeira, entretanto o alto teor de Si encontrado nas regiões mais internas da camada demonstra a elevada afinidade entre o Si e o Ce.

Tabela 6.8 - Composição química da amostra com bi-camada Ce-silano sobre a liga Al 2024-T3 (% atômico). Cura durante 10 minutos a 100° C.

Tempo de remoção (min.) Sputtering	C	O	Si	Ce	Al	Cu
0	29	50	18	1	1	-
6	13	58	19	6	4	-
60	5	53	14	22	5	1
150	4	48	10	31	6	1

A caracterização química e a distribuição em profundidade dos elementos em amostras da liga Al 2024-T3 recoberta com BTSE e com Ce-silano curado a 100 °C foram avaliadas por AES, como mostra a Figura 6.15. As amostras foram expostas a bombardeio de íons Ar⁺ com voltagem de aceleração de 4 keV, a fim de determinar as mudanças de composição em função da profundidade nas regiões sub-superficiais. Na Figura os perfis em profundidade mostram que as camadas formadas no substrato pré-tratado com BTSE e com a bi-camada são muito ricas em Si e O, esta resposta é consequência do alto número de grupos hidrolisáveis (seis) presentes na molécula de BTSE. Na camada protegida apenas com BTSE, após a remoção da contaminação de C superficial, a relação C/Si é de aproximadamente 1, o que indica moléculas completamente hidrolisadas. Para esta camada o sinal do Si e do O parece estar misturado com o do Al, o que pode ser indicativo da formação da camada intermediária. A profundidade obtida para o substrato tratado só com BTSE revela a existência de uma fina camada depositada sobre a superfície, observada pela rápida remoção do Si e do O, quando comparado com a bi-camada. Por sua vez, para o substrato tratado com a bi-camada duas regiões distintas são claramente observadas. A camada mais externa é essencialmente composta de C, Si e O e corresponde à presença da camada de silano. A camada interna, a qual começa a ser detectada após 6 minutos de remoção, é rica em Ce e possui sinais intensos de O e de Si. Este comportamento confirma as interações do óxido e/ou hidróxido de cério com o silano presente na camada de BTSE, e dá suporte à hipótese de que o Ce pode participar da rede de reticulação do silano.

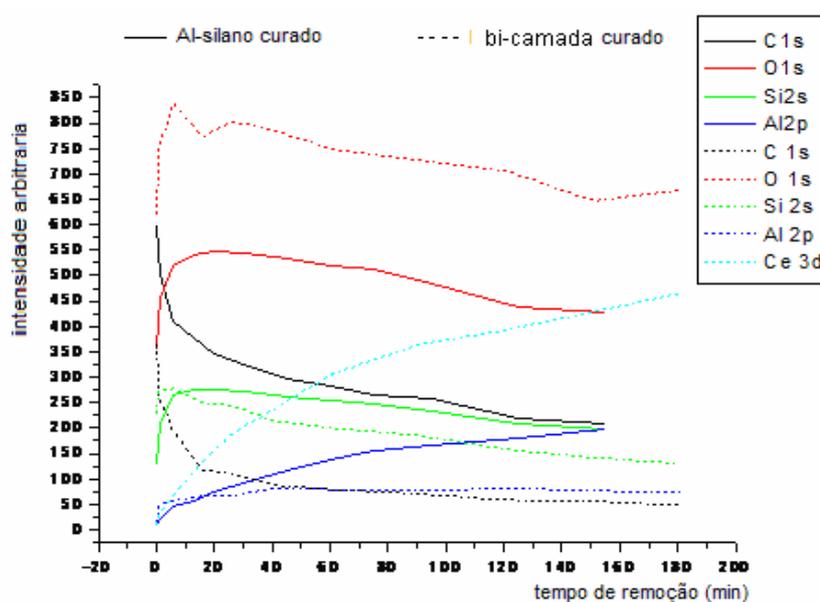


Figura 6.15 - Perfis em profundidade determinados por AES para a liga Al 2024-T3 recoberta com camada de BTSE e com bi-camada Ce-silano curada durante 10 minutos a 100° C.

Na Tabela 6.9 é possível observar que os ângulos de contato (θ) aumentam, respectivamente, com a presença das camadas de Ce, camadas de BTSE modificadas com 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de Cério (IV) e amônio e bi-camada Ce-silano. Esta ordem coincide com os resultados dos ensaios eletroquímicos (Figuras 6.8 a 6.11), e a diferença entre as duas amostras com silano é ainda mais significativa se considerarmos que a amostra apenas com BTSE foi curada durante 30 minutos a 100°C , que a amostra com monocamada modificada (Ce-sílica) foi curada durante 30 minutos a 150°C , enquanto a bi-camada foi submetida a uma condição de cura bem menos severa (10 minutos a 100°C). Os resultados destes experimentos confirmam a boa interação entre as camadas de Ce e de silano, o que contribui para tornar a superfície ainda mais hidrofóbica, e indicam uma maior reticulação da camada de silano quando depositada sobre a camada de Ce, pois a camada orgânica mais reticulada deve possuir características mais hidrofóbicas.

Tabela 6.9 - Resultados das medidas de ângulo de contato para a liga de Al 2024-T3 tratada com os diferentes procedimentos. Condições de cura para cada uma das amostras especificadas no texto.

Amostra	ângulo
Alumínio sem camada	$58 \pm 0,1$
Al-Ce	$70 \pm 0,5$
Al-BTSE (modificado com 150 ppm de sílica e 10^{-3} M de Ce)	$90 \pm 0,2$
Bi-camada Ce-silano	$92 \pm 0,3$

Foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho para o filme de Ce-silano não curado e curado por 10 minutos a 100°C e 150°C na estufa (filmes livres), cujos espectros estão apresentados na Figura 6.16. As associações das bandas são descritas na Tabela 4.4. Na banda cujo pico encontra-se em 920 cm^{-1} observa-se o pico referente ao estiramento Si-O da ligação Si-OH que não foram reticuladas pelo processo de cura, a diferença de intensidade é muito pequena entre as amostras curadas e a não curada, indicando que alguma reticulação desta última deve ter ocorrido enquanto a amostra não curada foi guardada até realizar a medida (envelhecimento) (ZHU, 2005). A presença de uma banda intensa entre 1020 e 1130 cm^{-1} é correspondente ao retículo denso formado por ligações Si-O-Si. Pode-se observar que a amostra curada a 150°C apresenta maior intensidade nesta banda que a amostra não curada e a curada a 100°C . A amostra que apresenta melhor reticulação do filme é a que oferece à liga Al 2024-T3 maior proteção contra corrosão, por fornecer ao substrato uma melhor barreira à passagem do eletrólito. Em torno de 2900 , 1640 e 1420 cm^{-1} encontram-se os picos de estiramento C-H (CH_2 e CH_3) cuja intensidade diminui com o

aumento da temperatura, revelando perda de C, que pode estar associada à continuação da hidrólise durante o processo de cura. A banda larga de absorção em 3380 cm^{-1} é característica da deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura, coerentemente a mesma diminui de intensidade com o aumento da temperatura de cura.

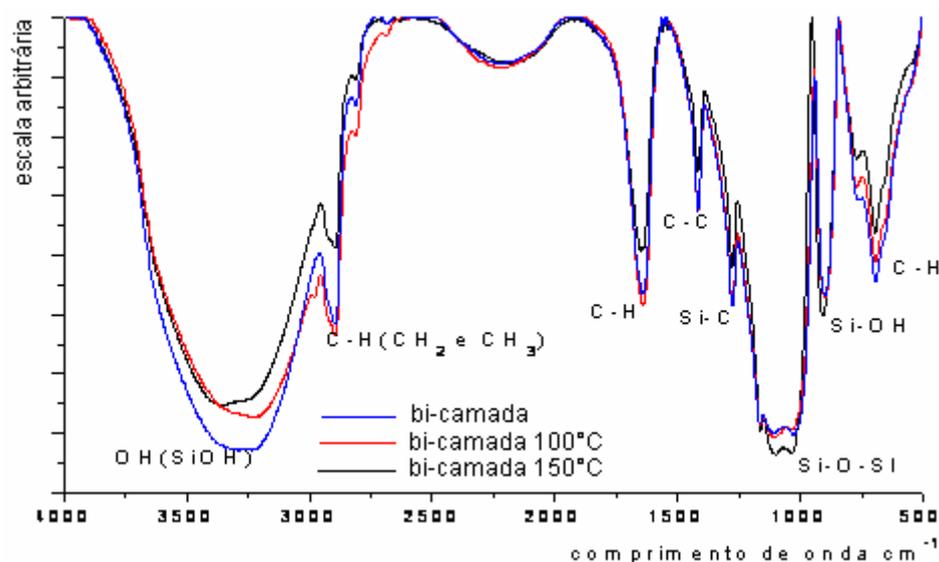


Figura 6.16. - Espectro de infravermelho para amostras com bi-camada Ce-silano sem e com cura. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.

6.3.2 Ajustes por circuitos equivalentes dos diagramas de impedância das amostras revestidas com as diferentes camadas protetoras

Os diagramas de impedância obtidos para a liga revestida com a bi-camada Ce-silano foram ajustados com o circuito equivalente da Figura 5.24, que, por motivo de simplicidade, está sendo repetido na Figura 6.17 juntamente com o modelo físico representativo da bi-camada. Neste modelo específico, como a camada intermediária do revestimento em bi-camada (segundo bloco R//C) respondeu como um capacitor puro, a CPE da Figura 5.24 foi substituída. Para a construção do modelo físico admitimos que as camadas de BTSE e de Ce respondem na mesma faixa de frequência, como indicado nas Figuras 6.8 e 6.9, e como verificado por Palomino (2004), o que justificaria o efeito sinérgico verificado nos ensaios eletroquímicos. A Tabela 6.10 apresenta uma comparação dos valores das estimativas dos parâmetros do circuito para a bi-camada junto com os valores para amostras revestidas com

monocamadas de BTSE com e sem a adição de modificantes. Embora, para alguns dos ajustes, os valores dos expoentes das CPEs possam ser considerados baixos, os mesmos são da mesma ordem daqueles encontrados por Cabral et al. (2005b) para a liga Al 2024-T3 revestida com silano.

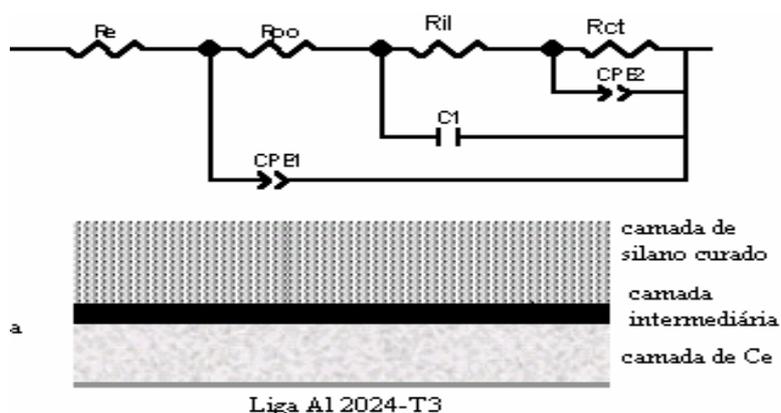


Figura 6.17 - Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano juntamente com o modelo físico representativo da interface. Foi considerado que a camada intermediária e a camada de Ce respondem na mesma faixa de frequências.

Tabela 6.10 - Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 6.9 com o circuito equivalente da Figura 6.17.

Tratamento	Re $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Rpo $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Ril $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Rct $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE1 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$	C $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE2 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$
Al-BTSE T = 100°C; t = 30min	16	230	19600	25000	3	24	470
Al-BTSE (sílica-Ce) T = 150°C; t = 30min	8	5100	37200	200000	4,46	10	70
Al-Ce-Si T = 100°C; t = 10min	12	2300	52500	220000	7,31	7	60

Tratamento	$\alpha 1$	α	$\alpha 2$
Al-Si	0,94	0,6	0,95
Al-Si (modificado nas melhores condições)	0,97	0,87	0,88
Al-Ce-Si	0,81	1	0,87

Os valores de resistência apresentados na Tabela 6.10 confirmam a melhoria da resposta de impedância da amostra revestida com a bi-camada. Confirmam também que a camada intermediária (Ril) é a principal responsável pela resistência à corrosão das amostras

(ZHU, 2005). Os valores de capacitância encontrados para a camada de silano (CPE1) indicam que a mesma é mais fina quando formada na amostra com camada de Ce em comparação com a monocamada modificada (interpretação corroborada pelos valores de R_{po}). Por outro lado, os valores de capacitância e resistência associados à camada intermediária mostram que a mesma possui melhores características para a amostra revestida com a bi-camada. O fato de termos conseguido ajustar um capacitor puro para esta parte do circuito é indicativo de boa interação camada-substrato no sistema em bi-camada. Com relação à parte do circuito associada às reações interfaciais (R_{tc} e CPE2), fica evidente a grande melhora introduzida pelos pré-tratamentos modificados (resistências quase uma ordem de grandeza maior que o BTSE), e que o processo de corrosão para o substrato protegido apenas com o BTSE se encontra bem adiantado, uma vez que a capacitância é bem superior àquela normalmente encontrada para a d.c.e. Para os dois outros tratamentos, a ordem de grandeza das capacitâncias é compatível com aquela normalmente prevista para a dupla camada.

6.3.3 Ensaios de aderência entre a camada de silano e a camada de conversão de Ce

Com a finalidade de avaliar a adesão entre a camada de BTSE e o substrato de Al e também entre esta e a camada de conversão de Ce, foram realizados testes de aderência usando um ensaio mecânico que consistia na imersão da amostra revestida em banho ultrassônico, contendo água deionizada, durante 30 minutos. As micrografias após este teste das amostras revestidas são apresentadas na Figura 6.18. Nas imagens é possível observar que os revestimentos foram removidos da superfície da amostra em graus diferentes. Para a amostra protegida com a camada de conversão de Ce (6.18 (a)) grandes quantidades do revestimento foram removidas. Por sua vez, o destacamento da camada de silano, pelo fato da mesma se apresentar transparente, pode ser deduzido pela visualização dos intermetálicos e também dos buracos na superfície da matriz (6.18 (b)). Para a última micrografia, representando a bi-camada (6.18 (c)), pode-se observar que o teste mecânico remove apenas pequenas quantidades da camada protetora. Isto indica que a camada de silano contribui para aumentar a adesão da camada de Ce ao substrato de Al, implicando em melhores propriedades protetoras, de acordo com o que já tinha sido mostrado nos ensaios eletroquímicos das amostras não testadas.

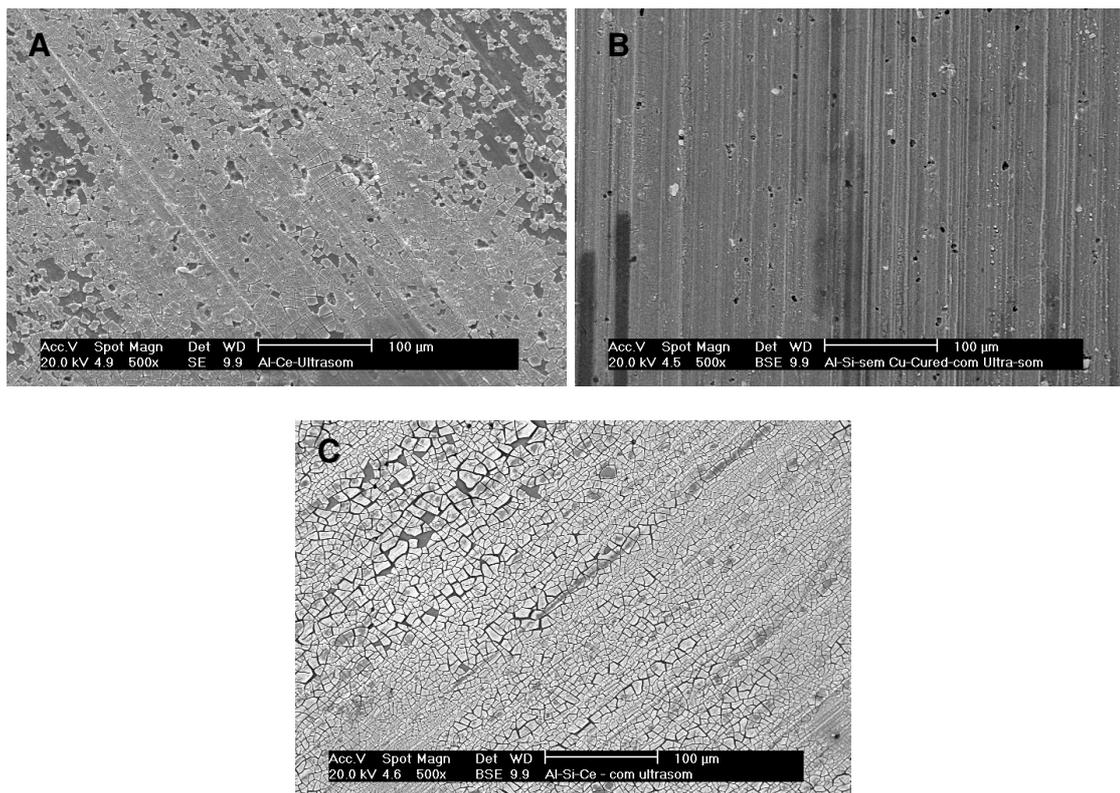


Figura 6.18 - Micrografias obtidas por SEM da superfície da liga de Al 2024-T3 após teste mecânico consistindo em imersão durante 30 minutos em banho ultra-sônico. (A) camada de conversão de Ce; (B) camada de BTSE; (C) bi-camada Ce-silano.

A Figura 6.19 apresenta as intensidades dos picos de Si e de Ce, obtidas por EDS, para amostras cobertas com BTSE, Ce e bi-camada antes e depois dos testes de adesão. Na Figura 6.19 (A) verifica-se que nenhuma diferença foi encontrada na intensidade dos picos de Si antes do teste, espectros A e C, indicando que as moléculas de silanos têm afinidades semelhantes pela superfície da liga e pela camada da conversão de Ce. Entretanto, é evidente que o teste mecânico remove quase todas as moléculas de silano, curvas B e D, porém, a intensidade do pico do Si na amostra revestida com Ce (curva D) é ligeiramente superior, indicando uma interação melhor entre o BTSE e a camada de conversão de Ce do que com o substrato de Al. Por outro lado, as intensidades dos picos associados ao Ce (Figura 6.19 (B)) variam muito pouco antes e após os testes mecânicos, indicando uma adesão excelente da camada da conversão ao substrato metálico.

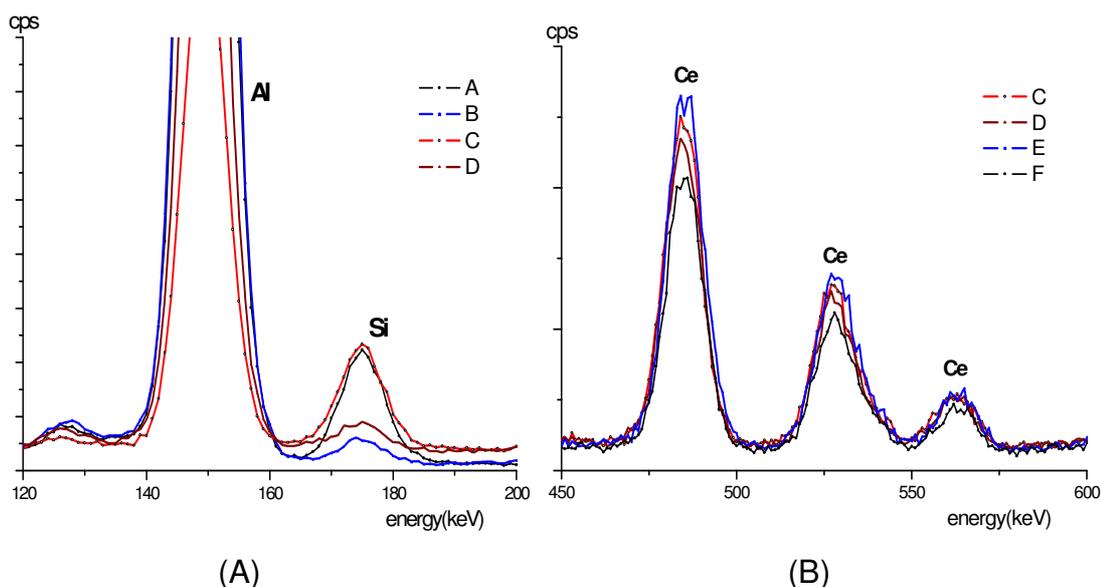


Figura 6.19 - Intensidade dos picos EDS de Si (A) e Ce (B) nas diferentes camadas sobre a liga de Al 2024-T3, amostras antes e depois dos testes de adesão: (A) Al-Si; (B) Al-Si – ultra-som; (C) Al-Ce-Si; (D) Al-Ce-Si – ultra-som; (E) Al-Ce; (F) Al-Ce - ultra-som. Amostras curadas durante 10 minutos a 100 °C.

A Tabela 6.11 apresenta a comparação entre os valores de impedância real a 5 mHz, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para amostras revestidas com Ce, silano e bi-camada Ce-silano, antes e após o teste mecânico. Como esperado, o ensaio mecânico antes do ensaio eletroquímico provoca uma diminuição na impedância das camadas. Porém, deve-se destacar que o valor obtido para a amostra revestida com bi-camada após o teste mecânico ainda é superior aos apresentados por amostras revestidas com monocamadas e não testadas mecanicamente. Os valores da Tabela mostram claramente que a camada da conversão de Ce e o revestimento de silano atuam aditivamente, uma vez que o valor de impedância em baixas frequências é apenas ligeiramente inferior na amostra protegida pela bi-camada do que a soma das monocamadas individuais. Além disso, os resultados evidenciam a excelente adesão da camada de conversão de Ce ao substrato de Al, desde que, proporcionalmente, a diminuição no valor da impedância após o teste mecânico é mais baixa para esta amostra em particular.

Tabela 6.11 – Efeito dos ensaios mecânicos sobre a impedância real da liga Al 2024-T3 recoberta com bi-camada Ce-silano, BTSE e camada de conversão de Ce. Ensaios após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Tratamento	Al-Ce	Al-Si	Al-Ce-Si
Antes do banho em ultra-som Ohm.cm ² (5mHz)	66400	39300	113300
Após do banho em ultra-som Ohm.cm ² (5mHz)	46300	26000	67900

A Figura 6.20 mostra os espectros IR da camada de BTSE depositada na superfície da liga Al 2024-T3, sem e com a camada de conversão de Ce, antes e depois do teste mecânico em banho ultra-sônico. As atribuições das bandas de absorção características são dadas na Tabela 4.4. Comparando as bandas de Si-O-Si, devidas à reticulação, nas regiões entre 1000 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} , observa-se claramente que as mesmas são mais intensas para a amostra protegida com a bi-camada, e que o teste mecânico diminui a intensidade das mesmas, refletindo o destacamento. A banda de Si-O-Si em 1030 cm^{-1} para os silanos é indicativa da formação de cadeias longas de Si-O-Si (FRANQUET et al., 2003a; 2003c); (VAN OOIJ, ZHU 2001). Desde que esta banda é mais intensa para as amostras revestidas com Ce-silano, isto pode indicar uma estrutura dominada por cadeias mais longas de siloxano. Por outro lado pode ser visto que as intensidades das bandas de absorção correspondentes ao silanol (SiOH) em 3243 e 870 cm^{-1} continuam quase iguais para todas as amostras. Por sua vez as bandas do estiramento C-H (CH_2 e CH_3), em 2972 , 2924 e 2848 cm^{-1} são mais intensas para as amostras revestidas com a bi-camada e diminuem com o tratamento mecânico. Isto é indicativo de uma maior organização e adesão da camada de silano quando depositada sobre a camada de conversão de Ce.

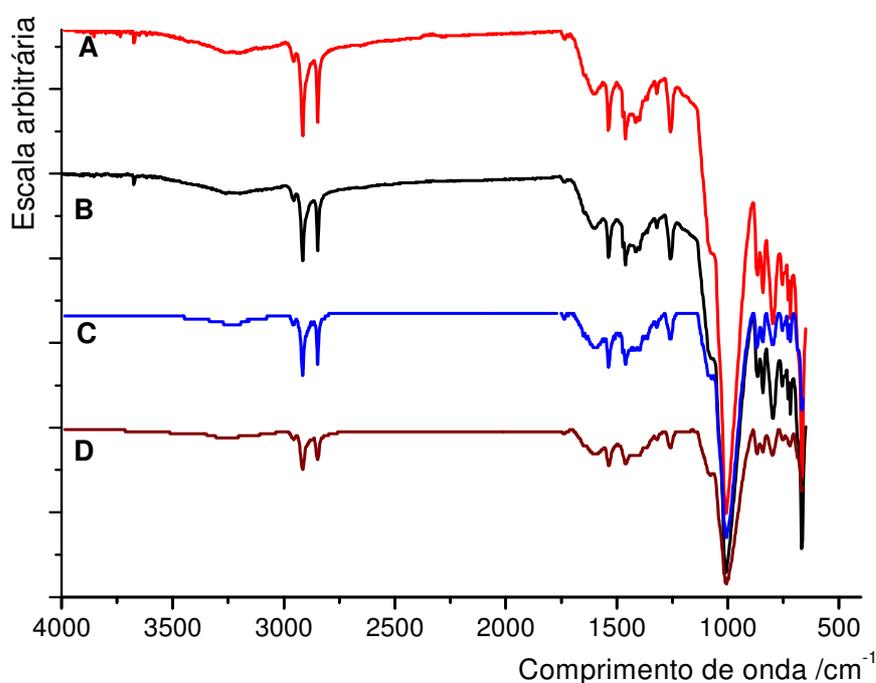


Figura 6.20 - Espectros no infravermelho para a liga de Al 2024-T3 com diferentes tratamentos (A) Al-Ce-Si; (B) Al-Ce-Si – ultra-som; (C) Al-Si; (D) Al-Si – ultra-som.

A Figura 6.21 mostra os espectros de XPS do Si e do Al para amostras revestidas com silano sem ou com camada de Ce depois da cura, ensaio eletroquímico e mecânico. Todos os espectros foram coletados após um pequeno bombardeio, que não afeta seriamente a estrutura da camada, mas remove a contaminação superficial de hidrocarboneto. Em todos os casos há um sinal do Al, detectado facilmente em energia de ligação ao redor de 75 eV. Isto indica que a cobertura dos substratos pelas camadas nunca é perfeita, talvez devido à aspereza do substrato. Sendo que esta imperfeição é relativamente pequena para as amostras curadas e mecanicamente ensaiadas. O ensaio eletroquímico afeta sempre de modo significativo o revestimento, como mostra as maiores intensidades dos picos associados ao Al e as menores dos picos de Si, embora sua extensão varie de amostra para amostra. Por sua vez, para a amostra revestida com a bi-camada e não ensaiada, os sinais de Al são quase imperceptíveis, indicando que o substrato está bem recoberto.

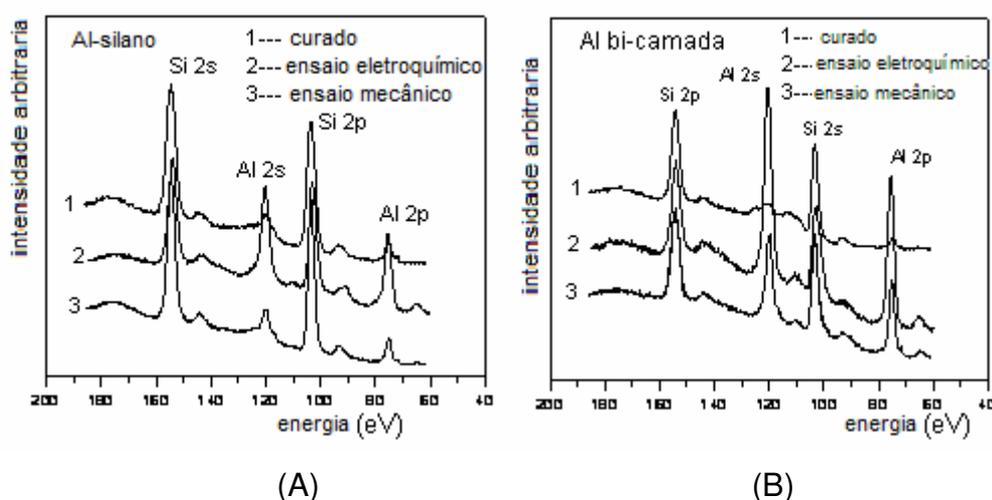


Figura 6.21 - Picos do Al 2s e Si 2p para a liga Al 2024-T3 revestida com o Al-Si (A), o Al-Ce-Si (B), antes e depois dos ensaios mecânico e eletroquímico.

6.4 Conclusões parciais

Neste capítulo os resultados obtidos a partir da avaliação das bi-camada Ce-silano nos permitem retirar as seguintes conclusões:

- O uso do projeto fatorial para otimizar as condições de obtenção da camada de conversão de Ce tornou possível identificar que o tempo de imersão e a concentração de cloreto de Ce são as variáveis independentes que influenciam positivamente na

qualidade da camada de conversão, contribuindo, conseqüentemente, para a melhora da resposta eletroquímica do sistema. Por sua vez, o aumento da concentração de ácido bórico contribui para diminuir as impedâncias, enquanto foi identificado que o peróxido de hidrogênio atua apenas sinergicamente com as demais variáveis. Efeitos interativos entre as variáveis independentes também foram evidenciados pelo modelo obtido.

- Os resultados dos ensaios de EIS mostraram que os sistemas em bi-camada (Ce-silano) apresentam melhores respostas de impedância que os sistemas em monocamadas em geral, estes resultados foram confirmados pelas curvas de polarização anódica e pelas técnicas de caracterização superficial. Os resultados de um modo geral apontam que a deposição da camada de silano sobre a camada de conversão de Ce não altera nem a estrutura química nem a estrutura física desta primeira camada.
- Os resultados dos ensaios de caracterização e de adesão evidenciaram que as moléculas de silano possuem afinidade semelhante pela camada de conversão de Ce e pelo substrato de alumínio.
- Resultados por SEM-EDS em amostras previamente submetidas a teste de adesão puseram em evidência uma excelente adesão da camada de Ce à superfície da liga. Esta propriedade é melhorada pelo processo de cura da camada de silano, indicando que a reticulação desta última, além de melhorar suas características protetoras, também auxilia nas propriedades de adesão da camada de Ce ao substrato metálico.
- Mais uma vez, os resultados das medidas de XPS apontaram fortes evidências de que a presença do Ce contribui para a reticulação da camada de silano. Superfícies mais hidrofóbicas foram obtidas para as amostras pré-tratadas com Ce (confirmada pelas medidas de ângulo de contato). Além do mais, o perfil em profundidade da bi-camada mostrou a co-existência do Ce e do Si em uma larga faixa da camada protetora, apontando para a possibilidade da existência de fortes interações Ce-Si.
- O ajuste dos resultados experimentais com circuitos equivalentes, mais uma vez evidenciou que a camada intermediária é a maior responsável pelas propriedades protetoras das camadas de silano, independentemente da metodologia empregada para sua preparação.

- Os resultados de EIS indicam que no sistema em bi-camada a camada de silano e a camada de conversão de cério respondem em uma mesma faixa de frequência, mostrando um efeito aditivo dos dois sistemas para a proteção contra a corrosão.

7 Bi-camadas (Ce-silano) modificadas com nanopartículas sílica e/ou nitrato de cério (IV) amônio

Segundo os resultados obtidos nos capítulos anteriores foi verificado que a estrutura em bi-camada aumenta de maneira significativa a resistência à corrosão da liga de Al 2024-T3 quando comparada à mesma liga revestida com monocamadas de Ce ou de silano. Os resultados dos testes eletroquímicos indicaram também que as camadas de silano formadas sobre a camada de conversão de Ce possuíam estruturas semelhantes às aquelas obtidas diretamente sobre a liga de Al 2024-T3. Porém, ainda assim, o desempenho observado para estes filmes continuou a ser inferior ao apresentado pelas camadas de cromo.

Visando melhorar ainda mais o desempenho das bi-camadas de Ce-silano, as mesmas foram modificadas pela incorporação de nanopartículas de sílica e/ou por inibidores de corrosão de terras raras (nitrato de cério (IV) e amônio). Os resultados são apresentados e discutidos neste capítulo. As modificações introduzidas obedeceram basicamente os resultados e metodologia do capítulo 5, onde foi determinado que o melhor desempenho anticorrosivo do BTSE modificado ocorria quando 150 ppm de nanopartículas de sílica e/ou 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio era introduzido na camada. Além do mais, ainda em concordância com o Capítulo 5, a temperatura de cura empregada foi de 150° C, e o tempo de cura foi 30 minutos, uma vez que estas foram as condições que ofereceram monocamadas mais protetoras.

7.1 Caracterização eletroquímica das amostras revestidas com bi-camada modificada

A Figura 7.1 (A) apresenta uma comparação entre as respostas de impedância, em solução de NaCl 0,1M, exibidas por amostras da liga revestidas com bi-camada modificada após 72 horas de ensaio. As modificações foram realizadas pela adição de nanopartículas de sílica (150 ppm), 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio e dos dois modificantes em conjunto. A análise dos diagramas de Nyquist e do módulo da impedância mostra que, para esta condição, as amostras apresentam valores de impedância semelhantes, com uma ligeira melhora para a amostra modificada com sílica e Ce. Por sua vez, verifica-se claramente que

estas amostras apresentam maiores impedâncias que as monocamadas modificadas, e um comportamento diferente da bi-camada não modificada (Figura 7.1(B)).

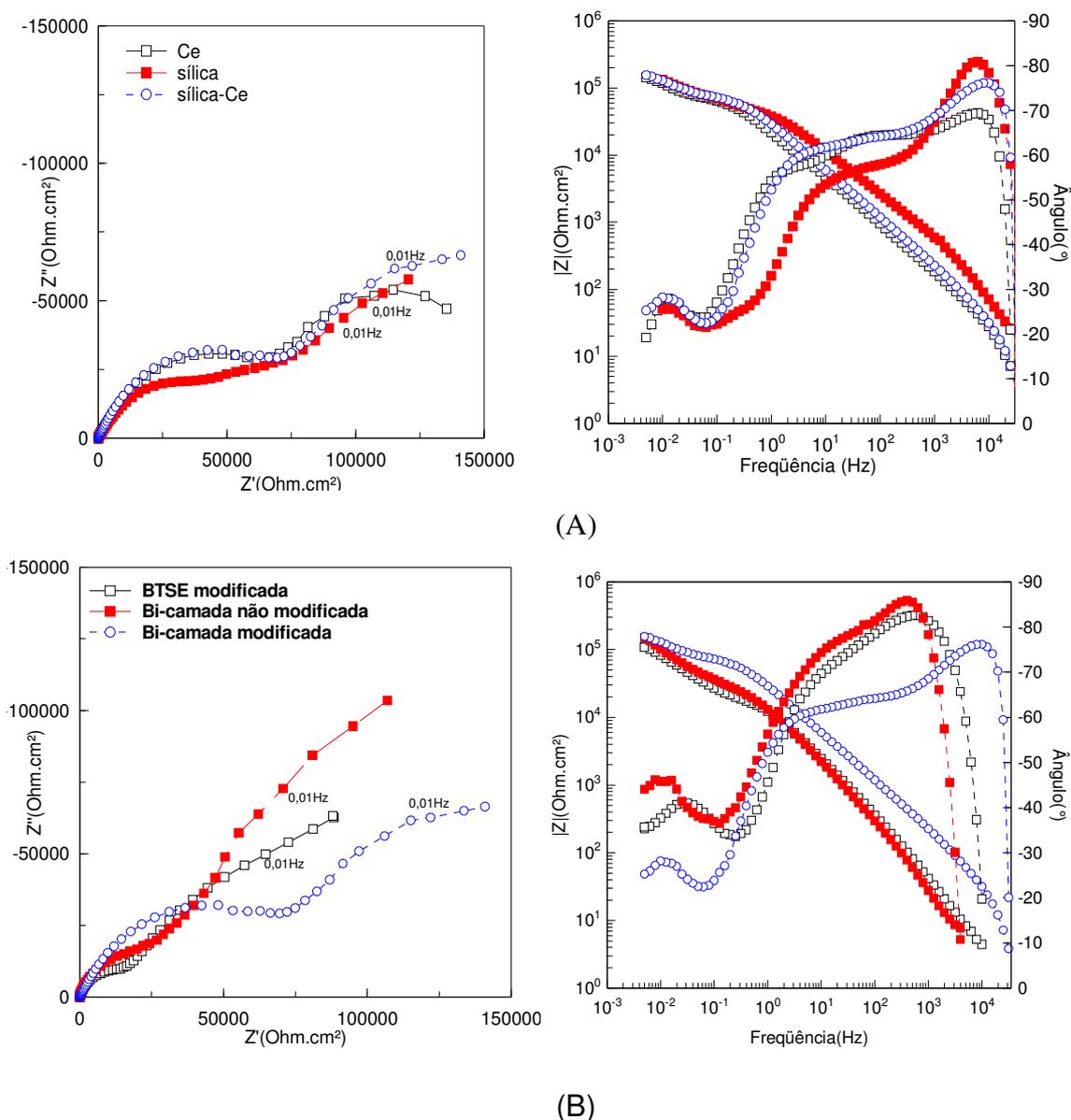


Figura 7.1 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3: (A) revestida com bi-camada modificada de acordo com diferentes procedimentos; (B) comparação do comportamento da bi-camada modificada com monocamada modificada (150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio), e com bi-camada não modificada. Tempo de imersão 72 horas. Amostras curadas durante 30 minutos a 150° C.

A comparação dos diagramas de Bode da bi-camada modificada com a bi-camada não modificada, Figura 7.1(B), mostra claramente que o ângulo de fase AF (primeira constante de tempo) da primeira inicia em frequências mais elevadas, indicando que a camada de Ce-silano modificada possui melhores propriedades protetoras. Já na região BF do diagrama de Bode, a

constante de tempo encontra-se ligeiramente deslocada para frequências mais baixas na bi-camada modificada, indicando um retardamento dos processos interfaciais.

A Figura 7.2 apresenta as curvas de polarização anódica, em NaCl 0,1M, obtidas imediatamente após o término dos experimentos de impedância cujos resultados são apresentados na Figura 7.1. Verifica-se que as três amostras cobertas com a bi-camada modificada apresentam uma região passiva definida, com correntes inferiores às exibidas pela amostra revestida com monocamada modificada e pela bi-camada não modificada. Além disso, podemos observar um aumento no potencial de quebra da película passiva para as amostras com bi-camada modificada em comparação com as demais amostras. Por outro lado, a resposta anódica da amostra que foi modificada com sílica e cério foi ligeiramente superior às demais (menor corrente passiva e região passiva mais extensa), indicando que as pequenas diferenças nos comportamentos de impedância verificadas na Figura 7.1 podem ser significativas.

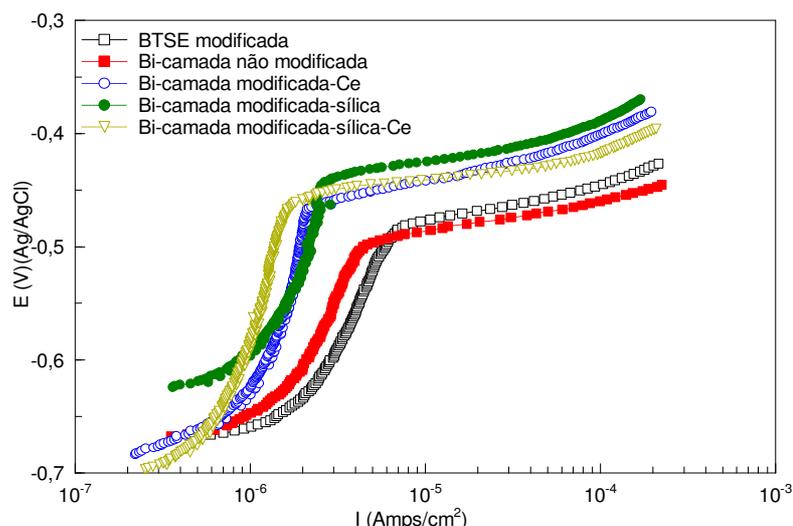


Figura 7.2 - Curvas de polarização anódica em solução de 0,1M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificadas, com bi-camada não modificada e com monocamada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Curvas obtidas após os experimentos apresentados na Figura 7.1. Amostras curadas por 30 minutos a 150° C.

A Figura 7.3 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização catódica, após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,1M, para as amostras obtidas de acordo com os diferentes procedimentos apresentados na Figura 7.1. É possível verificar que as curvas obtidas com as amostras revestidas com as bi-camadas modificadas apenas com Ce ou com

Ce e sílica são ligeiramente mais polarizadas que as demais, o que está de acordo com o melhor comportamento barreira destas camadas, impedindo de maneira mais efetiva a penetração do oxigênio até o substrato. Mais uma vez, a bi-camada modificada com sílica e Ce apresentou um comportamento superior às demais (curva mais polarizada), sendo que a diferença em relação à bi-camada modificada apenas com Ce foi muito pequena.

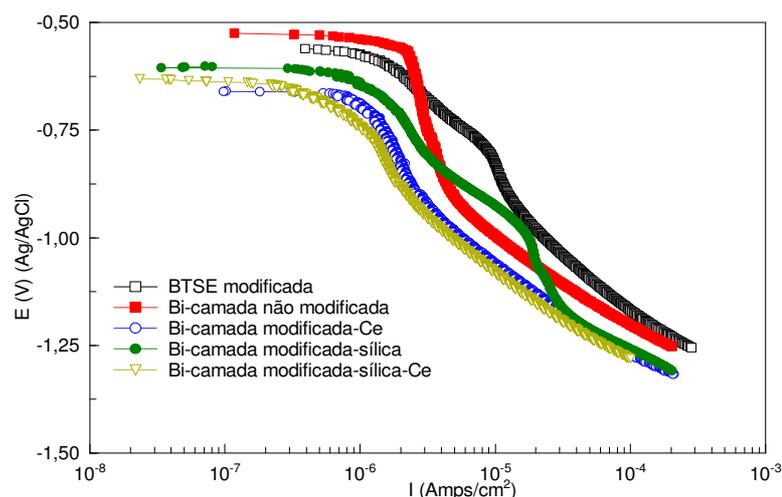


Figura 7.3 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,1M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificada, com bi-camada não modificada e com monocamada de BTSE modificada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} M de nitrato de cério (IV) e amônio. Tempo de imersão de 24 horas. Amostras curadas por 30 minutos a 150° C.

7.2 Caracterização microestrutural e química da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada

As Figuras 7.4 e 7.5 apresentam micrografias de amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bi-camada de Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica (Figura 7.4) e para uma amostra com bi-camada Ce-silano modificada com sílica e íons Ce (Figura 7.5). Verifica-se que as nanopartículas de sílica se apresentam aglomeradas da mesma forma que para as amostras com monocamadas de silano. Nas Figuras são também apresentadas as intensidades dos picos do Si no espectro de EDS. Na primeira amostra (Figura 7.4) é apresentada a análise de um aglomerado, mostrando que o mesmo é rico em Si. Já o espectro da Figura 7.5 mostrou a presença de Si e de cério. Segundo os resultados observados, em comparação com as monocamadas de silano, não foram encontradas diferenças nas análises,

indicando que as nanopartículas de sílica têm afinidades semelhantes pela camada de silano e pela bi-camada Ce-silano. A comparação das Figuras 7.4 e 7.5 mostra que esta última é ligeiramente mais esbranquiçada, o que pode ser consequência da presença de óxidos/hidróxidos de Ce na camada de silano.

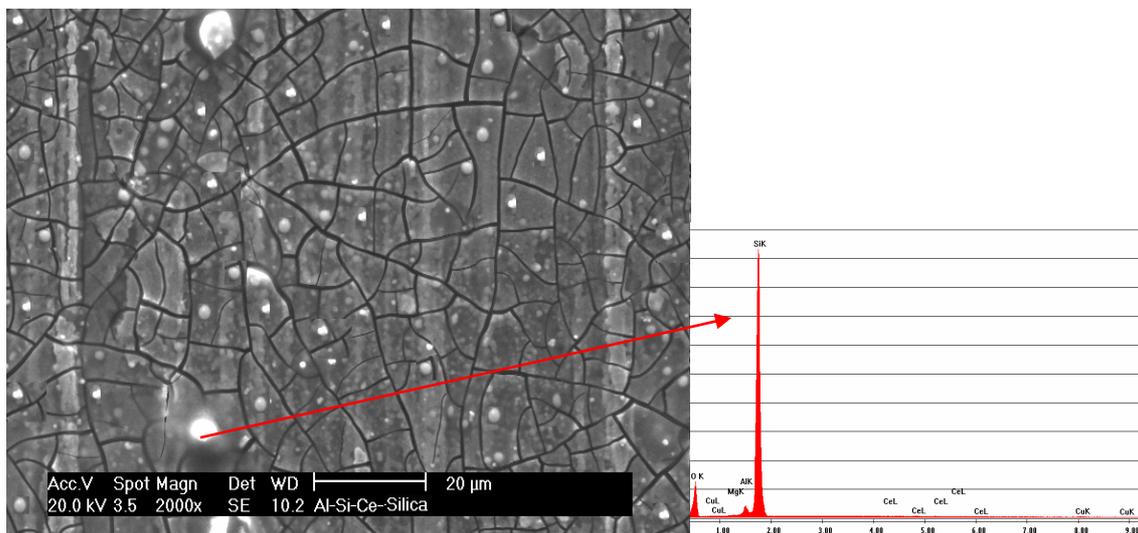


Figura 7.4 - Micrografia obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com bi-camada Ce-silano modificada com adição de sílica (150ppm). Aumento de 2000X. No detalhe a análise EDS que mostra o aglomerado rico em Si.

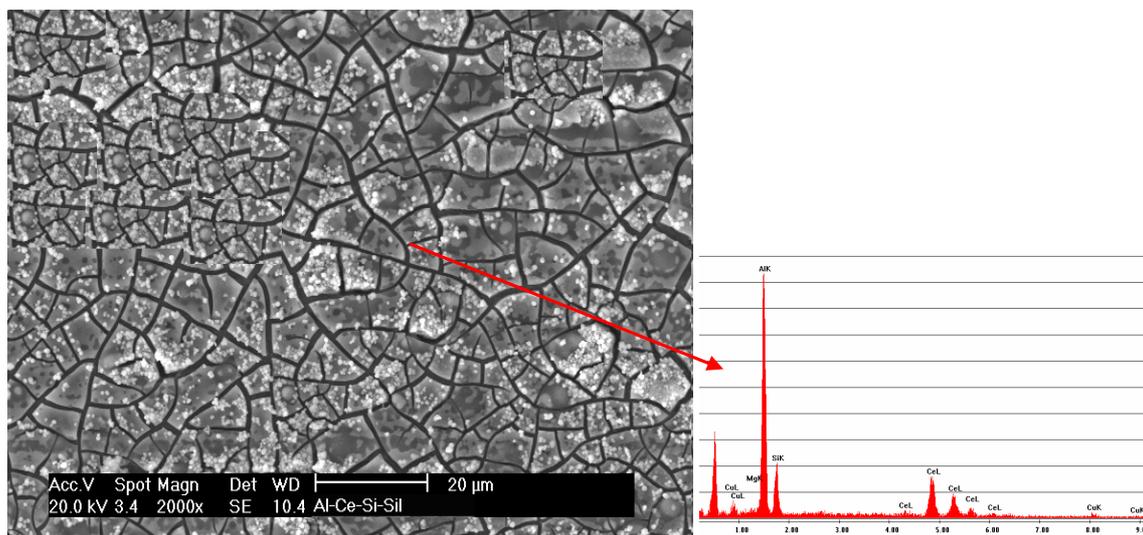


Figura 7.5 - Micrografia obtida por SEM da superfície da liga Al 2024-T3 com bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica (150ppm) e nitrato de cério (IV) e amônio ($10^{-3}M$). Aumento de 2000X. No detalhe análise EDS de toda a região.

A Figura 7.6 apresenta uma imagem AFM da superfície de uma amostra com bi-camada de Ce-silano com adição de nano partículas de sílica. É possível observar regiões com contrastes mais acentuados, pontos com mais brilho e regiões mais escuras indicando variações de espessura. Assim como observado por SEM, o mapa de morfologia obtido por AFM apresentou regiões com aglomerados de sílica isolados e outras com aglomerados agrupados. Ao obter a imagem tridimensional, na Figura 7.6, foi possível observar mais detalhadamente a topografia da amostra e as regiões brancas que se apresentam protuberantes e com tamanho médio entre 600-900 nm. Estas regiões podem estar relacionadas tanto a irregularidades da camada de conversão de Ce (a camada é bastante rugosa (PALOMINO, 2004)) como a aglomeração de partículas de sílica. As imagens indicam também uma cobertura uniforme da superfície pela camada.

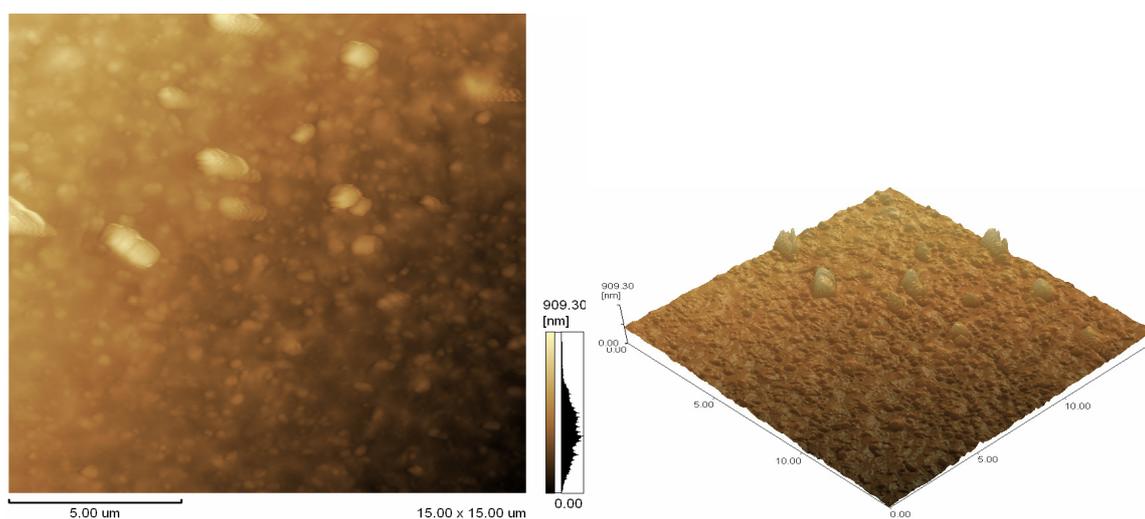


Figura 7.6 - Imagem por AFM da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica.

A Figura 7.7 apresenta as imagens por AFM da superfície de uma amostra da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica e nitrato de cério (IV) e amônio. É possível observar os aglomerados, gerando uma superfície com topografia variada e com variações na espessura (observado na imagem de 3D). A rugosidade apresentada por esta amostra foi de 1,5 μm, superior às demais amostras, o que pode ser uma vantagem para a aplicação posterior de revestimentos orgânicos pois podem servir de pontos de ancoragem para o polímero.

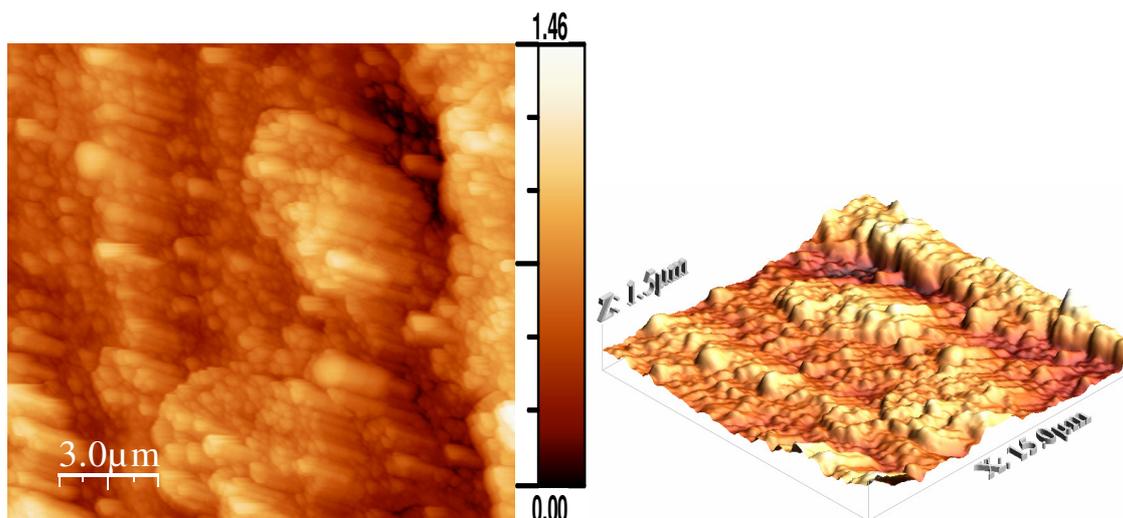


Figura 7.7 - Imagem por AFM da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica e Ce.

Valores de ângulo de contato para amostras curadas a diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 7.1. Em concordância com os resultados eletroquímicos, os ângulos foram mais elevados para a amostra com bi-camada de Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica e dopada com íons Ce, indicando que, para esta amostra, a penetração do eletrólito através da camada protetora deve ser mais difícil, o que reflete em uma maior resistência à corrosão quando comparada com as demais amostras (confirmado pelos ensaios eletroquímicos). Por outro lado, o ângulo de contato aumenta com o aumento da temperatura de cura indicando o efeito benéfico desta variável. Os valores apresentados na Tabela 7.1 foram superiores aos obtidos nas Tabelas 5.3 e 6.9 indicando que estas amostras são mais hidrofóbicas que as anteriormente estudadas.

Tabela 7.1 - Ângulos de contato para a liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada modificada e curada durante 30 minutos a diferentes temperaturas. Média de cinco medidas.

Tratamento	Temperatura	Ângulo
Bi-camada Ce	50°C	91 ± 0,4
Bi-camada Ce	100°C	98 ± 0,3
Bi-camada Ce	150°C	102 ± 0,2
Bi-camada sílica	50°C	90 ± 0,5
Bi-camada sílica	100°C	97 ± 0,3
Bi-camada sílica	150°C	100 ± 0,2
Bi-camada sílica Ce	50°C	101 ± 0,2
Bi-camada sílica Ce	100°C	104 ± 0,3
Bi-camada sílica Ce	150°C	107 ± 0,3

O estado químico das superfícies tratadas com bi-camada Ce-silano modificadas com nanopartículas de sílica e íons Ce foi investigado por XPS. As Figuras 7.8 e 7.9 apresentam os resultados quantitativos para as seguintes amostras:

- Bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica (150ppm), curada com temperaturas de 50, 100 e 150°C durante 30 minutos (Figura 7.8).
- Bi-camada Ce-silano com adição de nanopartículas de sílica (150ppm) e nitrato de cério (IV) e amônio (10^{-3} M), curada com temperaturas de 50, 100 e 150°C durante 30 minutos.

Nas Figuras, o eixo das abscissas apresenta a identificação dos grupos, com as temperaturas de cura identificadas nas legendas. De uma maneira geral, as duas amostras possuem composição química muito semelhante, e o sinal do Al é sempre muito fraco, o que indica que a camada é uniforme. Porém este aspecto é mais relevante para a amostra com adição de sílica e cério. Nas Figuras, o CHn corresponde às ligações do C-H na camada de silano e o C-O-Si corresponde aos grupos ésteres não hidrolisados. O Si-O-Si e o O-Si correspondem às ligações entre o Si e o oxigênio na forma de SiO_2 .

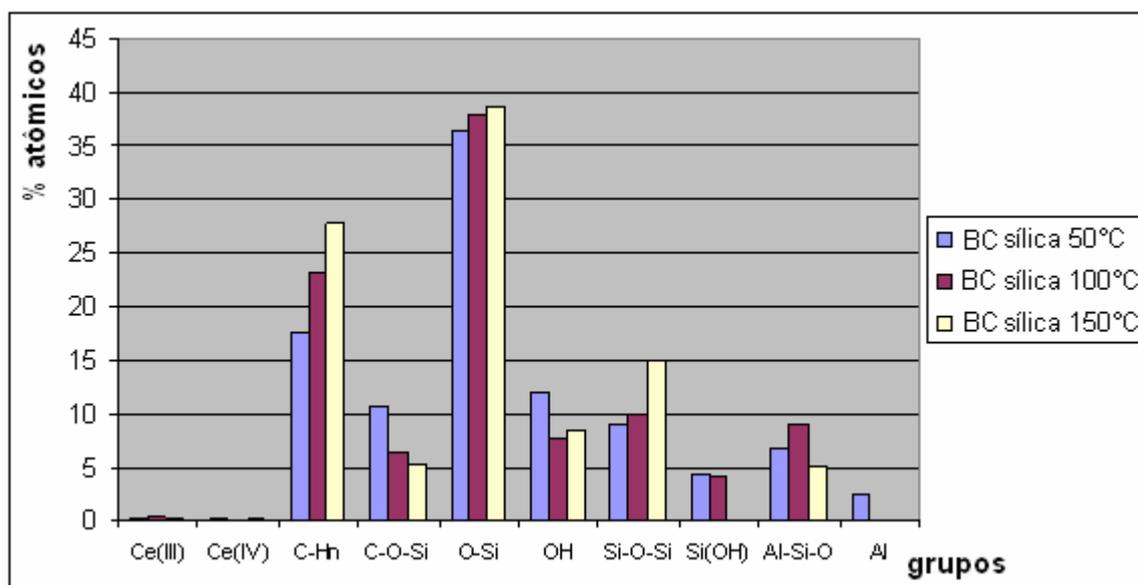


Figura 7.8 - Contribuição quantitativa por XPS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada pela adição de nanopartículas de sílica. Tempo de cura de 30 min.

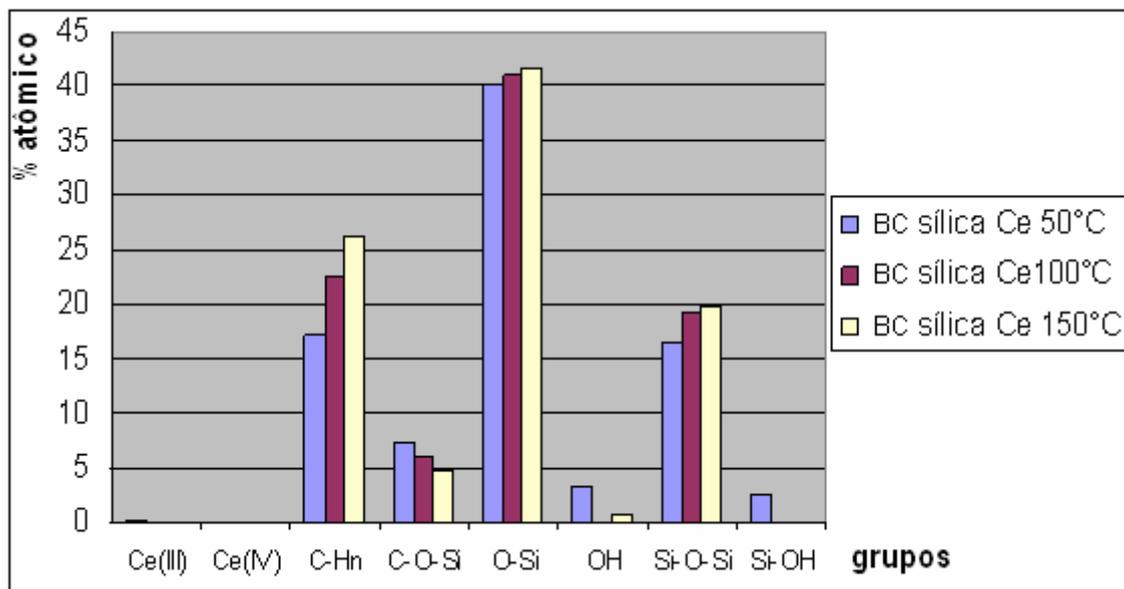


Figura 7.9 - Contribuição quantitativa por XPS para amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada Ce-silano modificada pela adição de nanopartículas de sílica e íons Ce. Tempo de cura de 30 min.

Nas Figuras 7.8 e 7.9 as porcentagens da contribuição do C-O-Si diminuem com o aumento da temperatura de cura, revelando que a hidrólise dos grupos éster não é completa, mas que aumenta de intensidade quando a temperatura aumenta. Por sua vez, a contribuição dos grupos CHn aumenta com a temperatura de cura, indicando a formação de camadas mais compactas. Para os grupos indicadores da reticulação (O-Si e Si-O-Si), verifica-se um aumento na contribuição dos mesmos com o aumento da temperatura, e, coerentemente, ocorre uma queda na intensidade do sinal dos grupos silanol (Si-OH) e hidroxila. Para o grupo silanol, a intensidade é quase nula quando a temperatura de cura é de 150° C, revelando que, sob esta condição, quase todos os grupos hidrolisados foram reticulados.

Para a amostra protegida com a bi-camada modificada apenas com a adição de sílica (Figura 7.8), para a temperatura de cura mais baixa (50° C), verifica-se um sinal associado ao Al. No espectro este sinal aparece desviado para energias que são superiores às esperadas para óxidos e hidróxidos e isso pode ser devido à formação de uma interface do tipo Al-O-Si (i.e. camada intermediária formada nos defeitos da camada de conversão de Ce). Para estas amostras, em todas as condições de cura, foi identificado um sinal associado à ligação Al-Si-O que, entretanto, não conseguimos identificar a origem.

Para as amostras modificadas apenas com sílica (Figura 7.8), o sinal do Ce é mais forte nas amostras curadas a 50°C e 100°C, que deve ser proveniente da camada de conversão, em

função da reticulação mais pobre destas camadas. O Ce encontra-se quer no estado +3, quer +4. Por sua vez, para as amostras curadas a 150°C, a quantidade de Ce é quase nula, mas aparentemente existe um sinal muito fraco. Coerentemente, para as amostras modificadas com nanopartículas de sílica e Ce (que apresentam maior reticulação) o sinal foi ainda mais difícil de detectar, mesmo considerando que a camada se encontra dopada com Ce, já que a quantidade de dopante na solução de hidrólise é muito pequena.

A Figura 7.10 apresenta uma comparação da porcentagem atômica dos principais grupos das Figuras precedentes (7.8 e 7.9) para a temperatura de cura de 150 °C. Podemos comprovar que as amostras dopadas com Ce apresentam maior concentração de Si e de O, e que a porcentagem atômica relativa aos grupos CHn e C-O-Si é sempre mais baixa nas mesmas, o que parece confirmar que a presença de tal íon catalisa a conversão de grupos éster para produzir os grupos silanol que serão reticulados. Além disso, na presença de Ce ocorre também um aumento na contribuição do grupo Si-O-Si, assim como uma menor contribuição do grupo OH, indicando um alto grau de reticulação como consequência de um melhor rendimento da hidrólise.

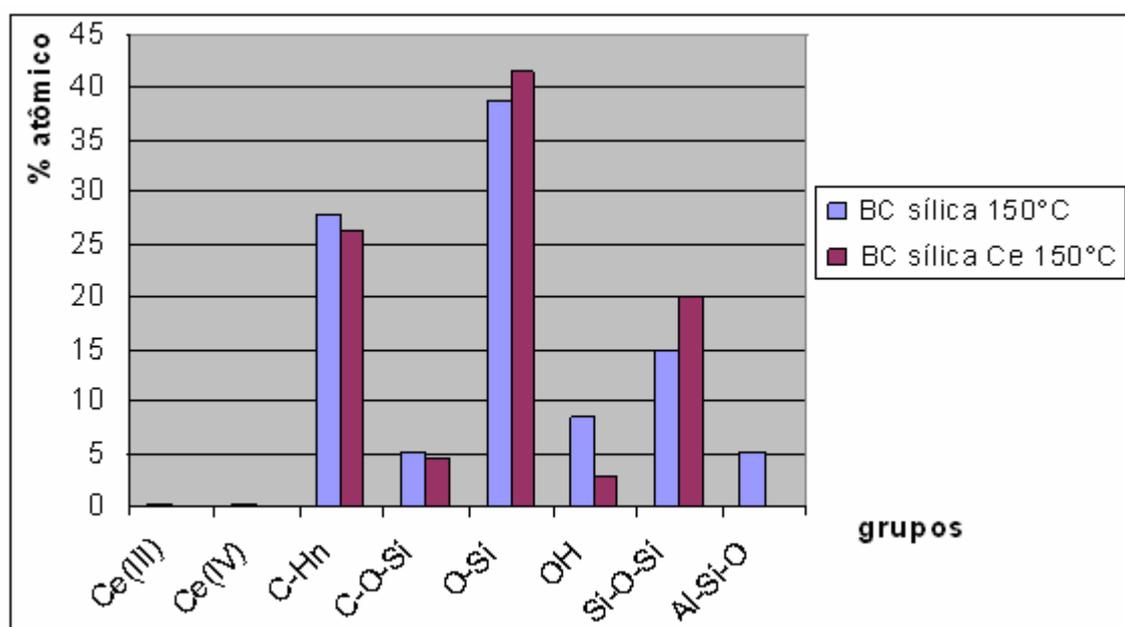


Figura 7.10 - Comparação das contribuições quantitativas, determinadas por XPS, para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bi-camada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica com e sem Ce. Tempo de cura de 30 min.

7.3 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bi-camadas de Ce-silano modificadas de acordo com os diferentes procedimentos

As Tabelas 7.2 e 7.3 apresentam os resultados obtidos a partir do ajuste dos diagramas da Figura 7.1(A) com o circuito equivalente da Figura 5.24. Para efeito de comparação, também são apresentados os ajustes da monocamada modificada (sílica e Ce) e da bi-camada não modificada. Em virtude da complexidade deste sistema, o ajuste revelou-se mais difícil, e erros de até 13% foram obtidos na estimativa de alguns parâmetros. Isto pode indicar a necessidade de adicionar mais uma constante de tempo para levar em conta algum fenômeno de relaxação no interior da própria camada. Bonora et al. (1996) analisando sistemas revestidos com tintas identificaram um fenômeno de relaxação associado aos pigmentos carregados, portanto a presença dos ions carregados na camada de silano pode, eventualmente, implicar em uma constante de tempo adicional. Adiantamos que o procedimento de ajuste com mais uma constante de tempo não foi tentado em virtude da falta de subsídios científicos mais sólidos para explicar este modelo.

Tabela 7.2 – Estimativas para os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas experimentais da Figura 7.1 (A) com o circuito equivalente da Figura 5.24.

Tratamento	Re $\Omega.cm^2$	Rpo $\Omega.cm^2$	Ril $\Omega.cm^2$	Rct $\Omega.cm^2$	CPE1 $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	CPE2 $\mu F.cm^{-2}$	CPE3 $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$
BTSE sílica-Ce T 150°C; t 30min.	8	5120	37200	200000	4,46	10	70
Bi-camada não modificada T 150°C; t 30min.	16	4200	49700	205000	5,4	6,2	61
Bi-camada Ce T 150°C; t 30min.	10	6230	54830	233890	1,5	5,7	48
Bi-camada sílica T 150°C; t 30min.	7	5290	55070	223180	3,6	8,3	53
Bi-camada sílica-Ce T 150°C; t 30min.	13	6380	62400	256709	2,5	4,3	42

Tabela 7.3 - Expoentes das CPEs obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais da Figura 7.1 (A) com o circuito equivalente da Figura 5.24.

Tratamento	$\alpha 1$	$\alpha 2$	$\alpha 3$
BTSE sílica-Ce	0,97	0,87	0,88
Bi-camada não modificada	0,85	0,92	0,90
Bi-camada Ce	0,87	0,84	0,91
Bi-camada sílica	0,84	0,79	0,89
Bi-camada sílica-Ce	0,91	0,83	0,92

Como se pode observar pelos valores da Tabela 7.3 os expoentes das CPEs estão próximos de capacitâncias puras, indicando que as camadas formadas são homogêneas. Além disso, os expoentes obtidos para as amostras modificadas com Ce foram sempre mais elevadas, o que pode ser indicativo de que o procedimento de modificação por adição deste íon ajuda a aumentar a reticulação da camada de silano e/ou a sua organização. Por outro lado, os valores de resistências apresentados na Tabela 7.2 confirmam a melhora da resposta de impedância das amostras revestidas com bicamada modificada. R_{po} , R_{il} e R_{ct} apresentam um aumento significativo para as bi-camadas modificadas com cério e nanopartículas de sílica, com o melhor desempenho tendo sido obtido quando os dois aditivos foram adicionados em conjunto. Como para os outros ajustes já apresentados neste trabalho, a principal responsável pela proteção conferida pelas camadas de silano é a camada intermediária, e a presença das camadas causa uma grande elevação de R_{tc} . Como este último valor reflete diretamente a facilidade com a qual as reações de transferência de cargas ocorrem na interface, ele possui uma relação direta com a quantidade de caminhos condutivos até a interface e também com a quantidade de produtos de corrosão precipitados que, em última instância ajudam na proteção contra a corrosão por mecanismo de bloqueio dos poros. Assim, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 7.2 temos a seguinte classificação dos revestimentos, onde o melhor apresenta menor quantidade de caminhos condutivos.

Bi-camada sílica-Ce > Bi-camada Ce > Bi-camada sílica > Bi-camada não modificada > BTSE sílica-Ce

7.4 Comparação do comportamento de EIS entre amostras da liga Al 2024-T3 protegidas com monocamada de silano modificada, bi-camada Ce-silano modificada e amostras com camada de conversão a base de cromo

Com a finalidade de dar uma idéia mais quantitativa do quanto as camadas produzidas no presente trabalho têm potencial para substituir as camadas de conversão de cromo, nesta seção é realizada uma comparação entre os melhores resultados de EIS obtidos neste trabalho com aqueles apresentados por amostras revestidas por camadas de conversão de cromo produzidas industrialmente. Porém, antes de apresentarmos os resultados, é importante ressaltar que tais camadas de conversão de cromo já estavam em nosso poder havia bastante tempo no momento em que foram ensaiadas e, portanto, podem, eventualmente, apresentar resultados diferentes daqueles que seriam verificados com amostras recém-produzidas. Além

do mais, as camadas foram produzidas sobre ligas provenientes de um lote diferente daquele utilizado para a produção das camadas de silano, o que, por si só já pode ser outra fonte de diferença nos resultados.

A Figura 7.11 apresenta a comparação da resposta de EIS, em solução de NaCl 0,1M, para 3 amostras da liga Al 2024-T3 protegidas com camada de conversão de cromo, os diagramas foram obtidos após 72 h de imersão no eletrólito teste. Na Figura é possível verificar que, apesar de pertencerem a um mesmo lote, as três amostras apresentam comportamentos diferentes, o que é normal em se tratando de amostras produzidas industrialmente. Observa-se que a amostra denominada Cr-1 apresenta impedância mais elevada e maiores ângulos de fases em altas frequências, em comparação às outras duas, já em baixas frequências a amostra Cr-3 apresenta uma constante de tempo adicional, indicando deterioração da camada. Porém, de uma maneira geral, as amostras apresentam respostas bastantes capacitiva na região de AF, indicando um bom comportamento da camada.

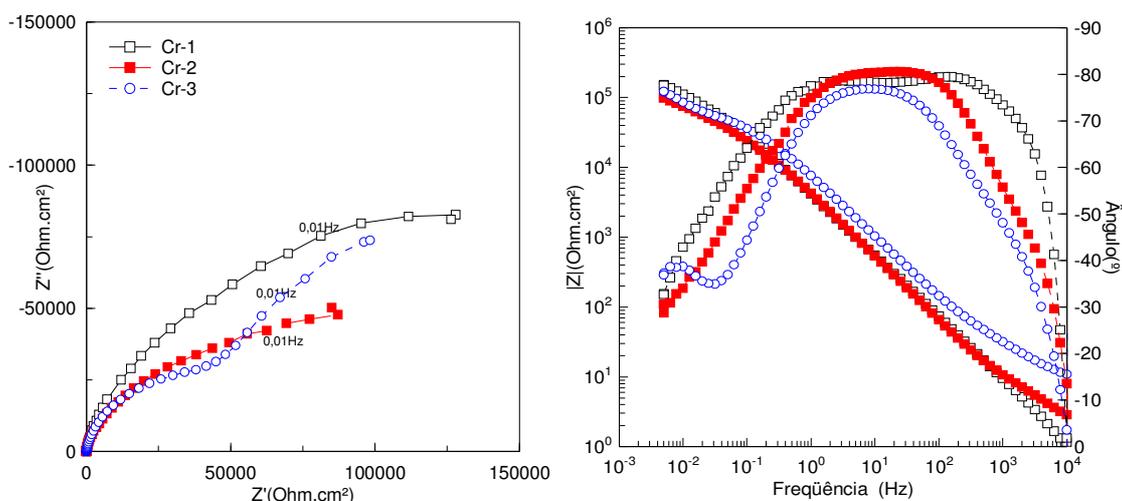


Figura 7.11 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de cromo industrial. Resultados após 72 horas.

Na Figura 7.12 está apresentada a comparação entre o diagrama que exibiu maior impedância para as amostras com camada de conversão de cromo (Cr-1 na Figura 7.11), e os obtidos com a monocamada de BTSE modificada com nanopartículas de sílica e íons Ce, e bicamada de Ce-silano modificada com estes dois aditivos. As amostras com camadas de silano foram curadas a 150°C durante 30 min. Os diagramas foram comparados após 72 horas de ensaio em NaCl 0,1 M. Podemos observar que as amostras apresentam módulos de impedância semelhantes, e que a comparação entre os diagramas de ângulo de fases de Bode

deixa claro que as mesmas apresentam respostas eletroquímicas bem diferentes nas condições de ensaio.

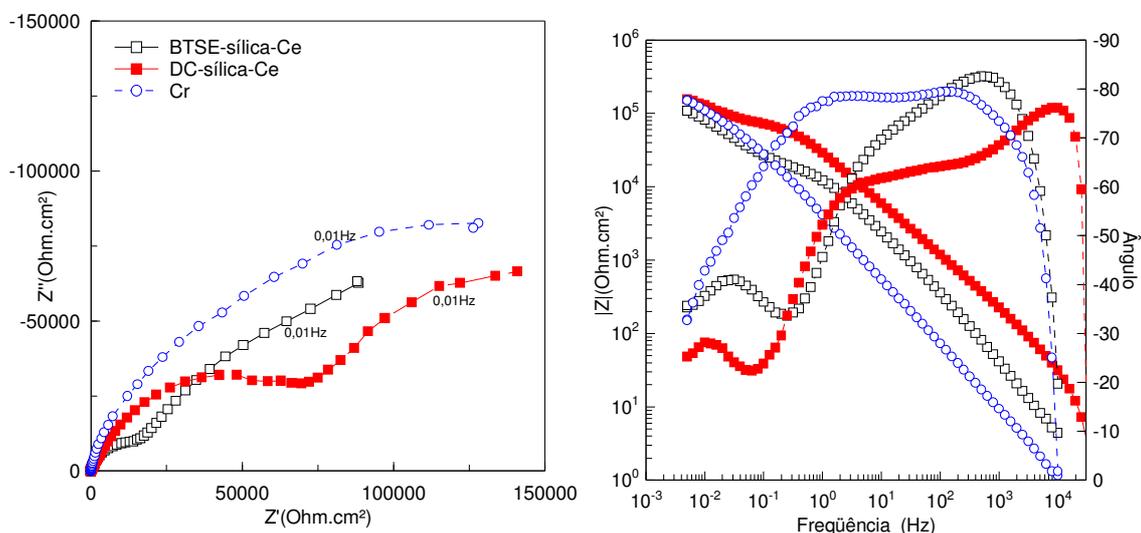


Figura 7.12 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para amostras da liga de Al 2024-T3 revestidas com camada de conversão de cromo, com monocamada de silano modificada e bi-camada Ce-silano modificada. Modificação realizada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10⁻³ M de nitrato de cério (IV) e amônio à solução de hidrólise. Amostras de silano curadas por 30 minutos a 150° C.

Os diagramas de ângulo de fases mostram apenas duas constantes de tempo para a camada de conversão de Cr, e três constantes de tempo para as camadas de silano, como já amplamente discutido nos capítulos anteriores. Campestrini *et al.* (2001) investigando o comportamento eletroquímico de amostras da liga 2024-T3 revestidas com camada de conversão de Cr, ajustaram seus diagramas com três constantes de tempo, apesar de, nos diagramas de Bode apenas duas terem sido claramente distinguíveis, da mesma maneira que o apresentado na Figura 7.12. O modelo físico adotado por Campestrini *et al.* (2001) para construir o circuito equivalente considerou a estrutura duplêx da camada de conversão de cromo: constituída por uma camada porosa e uma camada barreira, sendo que, segundo os autores, a resposta de impedância da camada barreira encontrava-se além do limite AF investigado, logo a resposta AF representava apenas a camada porosa; a resistência de transferência de cargas; e fenômenos de difusão através de produtos de corrosão formados na superfície. O valor da R_{tc} encontrado por Campestrini foi menor em uma ordem de grandeza em comparação com nossos resultados obtidos para as amostras com bicamada modificada. A interpretação do modelo físico para as amostras de Al revestidas tanto por camadas de conversão cromo (Campestrini *et al.*, 2001) como por camadas de silano (mono ou bi-

camadas), mostra que, para o intervalo de frequências investigado, os fenômenos são semelhantes, com a resposta das camadas protetoras dominando a resposta AF das amostras, e com um mecanismo de bloqueio dos poros por produtos de corrosão. Porém, o melhor comportamento AF da amostra protegida por camada de conversão de cromo pode ser indicativo de que a mesma terá um melhor desempenho quando submetida a condições reais de exposição, uma vez que a lixiviação dos íons cromato para a solução será menos intensa.

7.5 Ensaios de SVET para amostras da liga Al 2024-T3 com monocamada de silano dopada com cério e para a bicamada modificada com sílica e cério

Recentemente, numerosos trabalhos usando a técnica de SVET foram publicados por Montemor et al. (TRABELSI et al., 2005; MONTEMOR et al., 2006a; CABRAL et al., 2006, TRABELSI et al., 2007; MONTEMOR; FERREIRA, 2007) objetivando entender como os íons Ce agem na proteção contra a corrosão oferecida pelo revestimento de silano. A técnica de SVET monitora as intensidades de correntes locais em superfícies metálicas ativas imersas numa solução eletrolítica. Em um desses trabalhos (TRABELSI et al., 2007) foram realizados estudos por SVET da reatividade da superfície de uma liga do aço galvanizado revestida por um filme de silano dopado com nitrato de Ce(III). Foi observado que a atividade da superfície é reduzida no revestimento dopado com relação ao revestimento não dopado. Para o filme não dopado, os autores avaliaram o efeito do Ce adicionando duas gotas de nitrato de cério à solução de cloreto, após a introdução de um defeito artificial no revestimento. Foi verificado que a atividade anódica diminui fortemente após a adição do inibidor. Outros trabalhos de Montemor et al. (MONTEMOR et al., 2006b; 2006c; 2007a; 2007b) têm atribuído propriedades de auto-regeneração (*self-healing*) para camadas de silano dopadas com Ce.

No presente trabalho foram realizados ensaios preliminares por SVET para avaliar o efeito da dopagem com íons Ce na atividade superficial da liga Al-2024-T3 protegida com camada de silano, e tentar identificar algum efeito de auto-regeneração. Na Figura 7.13 são mostrados os mapas da varredura da superfície da liga Al 2024-T3 com camada de silano dopada com íons Ce. Podemos observar que nas primeiras horas não há qualquer indício de atividade. O primeiro indício de pite surge após 6 h, mas as correntes anódicas (região vermelha e valores positivos) são muito baixas o que indica que o pite não consegue crescer. Este comportamento continua com o tempo. Após 19 h ocorre um ligeiro aumento da

atividade anódica e o pite começa a crescer. Sendo que após 24 h o mesmo já está bastante grande e observa-se um forte aumento da corrente anódica ($20\mu\text{A}$). Não aparecem novos pites. Para este ensaio o Ce atrasa o desenvolvimento dos pites, impede o seu crescimento acelerado, mas não o desativa completamente, porque após 19 h os pites ainda estão ativos e começam a crescer. Houve inibição, mas não se pode falar em *self-healing*, pois não houve desativação do pite. Também não houve pites novos.

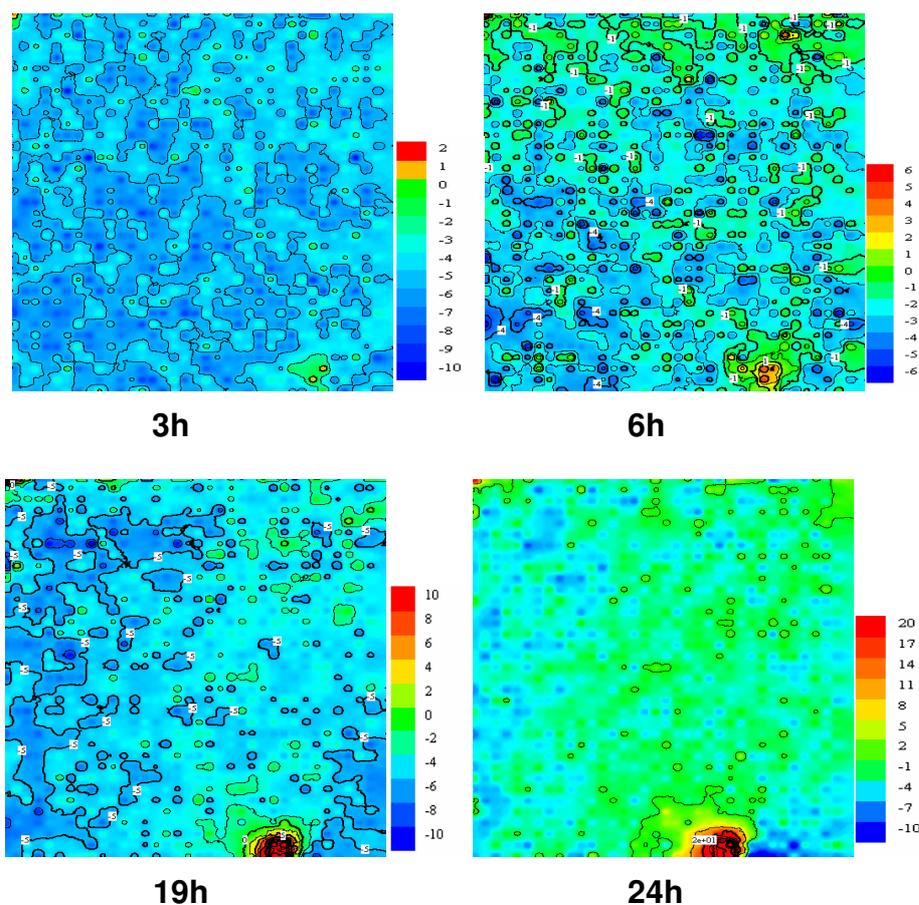


Figura 7.13 - Mapas SVET obtidos sobre a superfície da liga Al 2024-T3 revestida com BTSE dopado com íons Ce. Ensaio em solução de NaCl 0,1M. Tempo de cura 30 minutos a 150 °C.

Na Figura 7.14 são apresentados os mapas da varredura por SVET da superfície da liga Al 2024-T3 com bi-camada de Ce-silano dopado com íons Ce e com nanopartículas de sílica. Neste caso nunca se observaram grandes pites. O processo de corrosão foi muito aleatório com muitos pites incipientes e muitos cátodos (região azul e valores negativos). A corrente anódica nunca foi acima de $5\mu\text{A}$, e a corrosão parece estar sempre controlada. Os mapas obtidos após 15 e 24 h revelam um sistema praticamente passivo e as imagens da

superfície confirmaram que a camada é muito protetora, já que não foram observados grandes danos provocados pela corrosão.

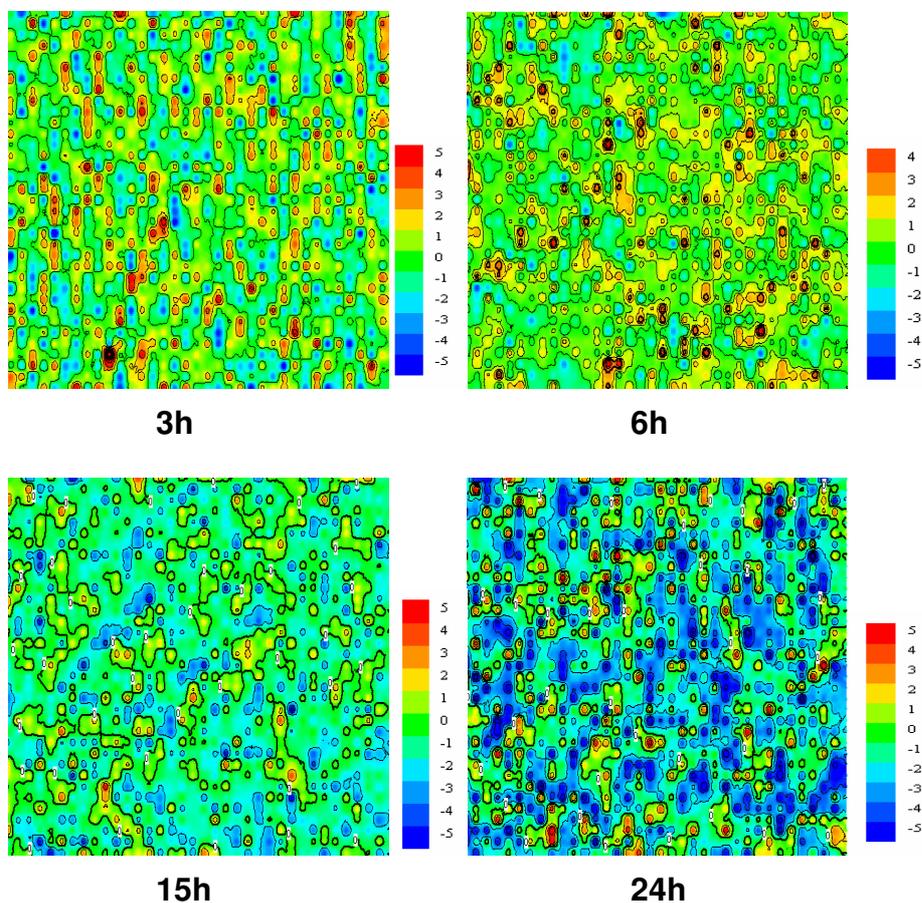


Figura 7.14 - Mapas SVET obtidos sobre a superfície da liga Al 2024-T3 revestida com bi-camada de Ce-silano dopada com íons Ce e com adição de nanopartículas de sílica. Ensaio em solução de NaCl 0,1M. Tempo de cura 30 minutos a 150 °C.

7.6 Conclusões parciais

Neste capítulo os resultados obtidos a partir da avaliação das bi-camadas de Ce-silano modificadas nos permitem retirar as seguintes conclusões:

- Os resultados eletroquímicos mostraram que as bi-camadas modificadas exibem valores de impedância semelhantes, com uma ligeira melhora para a amostra modificada com sílica e Ce. Estas camadas exibiram comportamento anticorrosivo superior ao da amostra revestida com monocamada modificada e pela bi-camada não modificada, tendo sido estes resultados verificados em todos os ensaios

eletroquímicos: EIS e curvas de polarização catódica e anódica, e também no ajuste com circuitos equivalentes.

- Os resultados de SEM-EDS mostraram que as nanopartículas de sílica têm afinidades semelhantes pela camada de silano e pela bi-camada Ce-silano, não tendo sido possível identificar diferenças nas análises por EDS semiquantitativo.
- As imagens AFM e SEM mostraram tendência à aglomeração das nanopartículas.
- Os valores de ângulo de contato foram mais elevados para a amostra com bi-camada de Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica e dopada com íons de cério, indicando uma maior hidrofobicidade. O efeito benéfico da temperatura de cura sobre a reticulação da camada pôde ser observado pelo aumento do ângulo de contato que ocorre com o aumento da temperatura de cura.
- As análises por XPS indicaram que as bi-camadas modificadas com Ce-sílica apresentam um maior grau de reticulação que as bi-camadas modificadas apenas com sílica, apresentando um maior percentual de ligações siloxano (Si-O-Si) um menor percentual de grupos silanol não condensados e de grupos etoxi não hidrolisados. Estes resultados foram apoiados pelas medidas de ângulo de contato, que mostraram comportamento mais hidrofóbico para as camadas modificadas com Ce-sílica. Os resultados de XPS também demonstraram o efeito benéfico do aumento da temperatura sobre a reticulação da camada de silano.
- A comparação entre diagramas de impedância para amostras com camada de conversão de cromo, e os obtidos com a camada de BTSE modificada com sílica e Ce e bi-camada modificada com sílica e Ce, mostraram módulos de impedância semelhantes para a bicamada e camada de conversão de cromo, embora a comparação entre os diagramas de ângulo de fases deixe claro que as mesmas apresentam respostas eletroquímicas bem diferentes nas condições de ensaio.
- Os ensaios de SVET revelaram que a bi-camada modificada apresenta um sistema praticamente passivo confirmando que a camada é muito protetora, já que não foram observados grandes danos provocados pela corrosão. Porém não conseguimos verificar efeitos de auto-regeneração da camada dopada com íons Ce.

CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho encontram-se apresentadas a seguir:

- Em concordância com a literatura, os resultados dos ensaios eletroquímicos obtidos no presente trabalho mostraram que o BTSE aumenta a resistência à corrosão da liga de Al 2024-T3 ao ataque em solução de NaCl. Os resultados foram satisfatórios, mesmo considerando o elevado teor de água utilizado na solução de hidrólise (48 % em peso), sendo que, na literatura, estas soluções são normalmente preparadas com mais de 90 % em peso de teor alcoólico. Porém, nestas condições, a análise por XPS da camada de silano revelou, em concordância com as imagens de SEM e de AFM, que a distribuição de espessura da camada não é muito homogênea. Sinais de Al foram claramente encontrados na análise superficial, confirmando que a amostra não se encontra completamente revestida pelo filme.
- Os resultados dos testes eletroquímicos mostraram também que o pré-tratamento em duas etapas (NaOH e HAc) da amostra da liga 2024-T3 antes da imersão na solução contendo o silano já hidrolisado acarretou em uma ligeira melhora do comportamento de EIS da amostra revestida quando comparado ao tratamento em apenas uma etapa (NaOH), embora na literatura as amostras sejam normalmente pré-tratadas apenas em solução básica com a finalidade de dotar a superfície de grande quantidade de íons hidroxila, que facilitam a adsorção dos silanos.
- Os diagramas de impedância obtidos para as amostras revestidas com BTSE mostraram a presença de três constantes de tempo. De acordo com a interpretação oferecida na literatura aquela em mais alta frequência (AF) é atribuída à camada de silano, a em médias intermediárias (MF) deve-se a uma camada intermediária formada pela camada de óxido de alumínio e por ligações Al-O-Si, e aquela em baixas frequências (BF) à resposta dos fenômenos interfaciais que ocorrem nas regiões onde o eletrólito atinge o substrato.
- A adição de modificantes, Ce e nanopartículas de sílica, à solução de hidrólise, melhora a resposta anticorrosiva da camada de BTSE, aumentando o valor da impedância e o comportamento passivo (diminui a corrente passiva e aumenta a extensão da região de passivação) das amostras revestidas. Esta melhora de

comportamento foi confirmada pelas imagens de AFM (mostrou camadas mais homogêneas e com maior cobertura do substrato) e pelas medidas de ângulo de contato (maiores valores para as amostras modificadas). Os resultados das análises químicas (XPS e IR) mostraram que as camadas modificadas apresentam estrutura química semelhante à das não modificadas, embora apresentem maior grau de reticulação, havendo também indicações de que as cadeias formadas são mais longas. Os resultados das análises tanto eletroquímicas quanto químicas também indicaram um melhor efeito individual dos íons Ce quando comparados às nanopartículas de sílica, muito embora a adição conjunta dos dois modificantes tenha produzido as amostras com melhor desempenho eletroquímico.

- Os resultados dos ensaios de EIS indicaram que a adição dos modificantes não altera a estrutura física da camada de BTSE. Assim, os diagramas obtidos continuaram a ser compostos por três constantes de tempo, as quais aparecem na mesma faixa de frequência daquelas encontradas para as amostras não modificadas. O ajuste dos resultados experimentais com o auxílio de circuitos equivalentes mostrou que, à semelhança com a camada de BTSE não modificada, a camada intermediária é a principal responsável pela proteção contra a corrosão das camadas de silano modificadas.
- Em concordância com outros trabalhos já publicados (PALANIVEL et al., 2003; MONTEMOR et al., 2006a; SUEGAMA et al., 2006) foi verificado que existe um limite máximo para a adição de modificantes ao filme, tendo sido de 150 ppm para as nanopartículas de sílica e de 10^{-3} M para os íons Ce sob a forma de nitrato de cério (IV) e amônio. Para as camadas modificadas com nanopartículas de sílica, as micrografias obtidas por SEM e as imagens AFM mostraram a presença de aglomerados de nanopartículas distribuídos na superfície da camada de silano. A análise por EDS destas regiões mostrou um elevado teor de C, indicando que os mesmos podem ter sido aprisionados em BTSE condensado em solução e que se adsorveu na superfície da amostra. Estes aglomerados se constituirão, provavelmente, em defeitos da camada por onde penetrará o eletrólito, dando início ao processo corrosivo. A presença de um excesso destas regiões justifica a deterioração do comportamento eletroquímico verificado quando um excesso de nanopartículas é adicionado à solução de hidrólise. Para os sistemas modificados com Ce o motivo da piora do comportamento anticorrosivo da camada quando um excesso do modificante

foi adicionado à solução de hidrólise não foi identificado, porém existem indícios na literatura de que este efeito deve-se ou à precipitação de óxidos-hidróxidos de Ce na superfície da liga (TRABELSI et al., 2005b), o que impediria a perfeita adsorção do silano, ou então a um excesso de condensação dos grupos silanol em solução devido à aceleração da reação de hidrólise pelos íons Ce (SUEGAMA et al., 2007b).

- Os resultados dos ensaios eletroquímicos com sistemas de proteção em bi-camada (camada de conversão de Ce na base e camada de silano no topo) mostraram que estes sistemas possuem resistência à corrosão semelhante à apresentada pelas monocamadas de silano modificadas pela adição conjunta de nanopartículas de sílica e íons Ce. A modificação da camada de silano aplicada no topo com os dois modificantes mencionados produziu os sistemas com melhor desempenho anticorrosivo estudado no presente trabalho (confirmado por ajuste com circuitos equivalentes). Este último tipo de amostra também apresentou os maiores valores de ângulo de contato e os melhores resultados nas análises por IR, que apontaram para um maior grau de reticulação, o que corrobora com o melhor comportamento eletroquímico.
- Os resultados dos ensaios de EIS para as amostras protegidas com as bi-camadas (modificadas ou não) mostraram respostas semelhantes às obtidas com os sistemas em monocamadas, *i.e.*, mesmo número de constantes de tempo, e em faixas de frequências semelhantes, indicando que as duas camadas (conversão de Ce e silano) respondem solidariamente no processo de proteção. Esta conclusão foi corroborada por resultados de análise do perfil de profundidade do revestimento em bi-camada por XPS que mostrou coexistência entre íons Ce e de Si em uma larga faixa do perfil em profundidade do revestimento.
- A comparação entre os diagramas de impedância para as amostras com camada de conversão de cromo, e os obtidos com a camada de BTSE modificada com sílica e Ce e bi-camada modificada com sílica e Ce, mostraram módulos de impedância semelhantes, indicando que estes sistemas são promissores para a substituição das camadas de conversão contendo Cr^{6+} atualmente utilizadas para a proteção das ligas de alumínio de elevada resistência mecânica.
- Os resultados dos ensaios de caracterização microestrutural e morfológica, e de adesão evidenciaram que as moléculas de BTSE possuem afinidade semelhante pela camada de conversão de Ce e pelo substrato de alumínio. Assim, estes sistemas em bi-camada

podem se constituir em uma alternativa interessante para a substituição das camadas de cromato.

- Ensaios preliminares de SVET mostraram que as amostras protegidas com bi-camada modificada permanecem praticamente passivas após um período de tempo relativamente longo (24 horas) de contato com a solução de NaCl 0,1 M, confirmando que a camada é muito protetora. Entretanto, apesar de indicado na literatura, nos ensaios aqui realizados, não foi possível identificar características de auto-regeneração para as camadas de silano modificadas com íons Ce.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudo mais aprofundado do estado químico das camadas de BTSE modificadas com íons Ce e nanopartículas de sílica, visando uma melhor compreensão do papel destes modificantes no processo de formação do filme de silano. Este estudo poderia ser realizado de forma aprofundada aliando técnicas eletroquímicas com técnicas de caracterização como RMN e XPS.
- ✓ Estudar com maior profundidade, empregando a técnica do SVET, as propriedades de auto-regeneração das camadas de silano modificadas com íons Ce. Neste sentido sugere-se a modificação da solução de hidrólise com compostos de Ce(III) e de Ce(IV).
- ✓ Estudo do efeito dos modificantes (íons Ce e nanopartículas de sílica) sobre o comportamento eletroquímico de silanos funcionais.
- ✓ Aplicação de um sistema de pintura sobre as camadas obtidas com diferentes tratamentos. Caracterização a resistência à corrosão através da espectroscopia de impedância eletroquímica e de ensaios de névoa salina.
- ✓ Estudo do efeito dos modificantes sobre as propriedades físicas das camadas de silano como dureza, coeficiente de fricção, características de deformação, características de soldagem e espessura.

PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTA TESE

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, New York, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, Aug., 2006.

Luis M. Palomino, Zoltán Pászti, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Investigation of the behaviour of bilayer Cerium – Silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. *Electrochimica Acta*, New York, v. 52, n. 27. p. 7496-7505. Fev., 2007.

ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests.

Trabalho submetido, revista *Materials Research*. Novembro 2006.

Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M. Fátima Montemor, Hercílio G. de Melo. Electrochemical study of modified BTSE silane layers on al alloy 2024-T3, Trabalho submetido, revista *Corrosion Science*, Junho 2007.

CAPITULO DE LIVRO

Luis M. Palomino, Isabella P. Aquino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. EIS investigation of the behaviour of double layer Cerium – Silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. Trabalho aceito para publicação no livro da Federação Europeia de Corrosão.

Capítulo de livro:

EFC 54 – Pretreatments of metallic surfaces prior to the application of coating.

Editor: Lorenzo Fedrizzi. Editora: Woodhead Publishing. Situação: Publicado

TRABALHOS EM ANAIS DE EVENTOS

Luis M. Palomino, Mariana C. Tomazelli, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Utilização de projeto fatorial de experimentos para a otimização da composição de solução de conversão de cério a ser aplicada sobre a liga de alumínio 2024-T3. In: 8º COTEQ Conferencia Sobre Tecnologia de Equipamentos, Junho 2005, Salvador-Ba.

Luis M. Palomino, Isabella P. Aquino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. EIS investigation of the behaviour of double layer Cerium – Silane pre-treatment on Al 2024-T3. In 0.1M NaCl. In: EUROCORR2005-European Corrosion Congress paper 411, Lisboa-Portugal, Setembro 2005

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Efeito do pré-tratamento com dupla camada Ce-silano sobre a resistência da corrosão da liga de alumínio 2024-T3. In: SIBEE 2005-Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Dezembro 2005, Londrina-PR.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Investigação eletroquímica do efeito do tempo de cura na formação do filme de silano não funcional sobre a liga Al 2024-T3. In: XVII SIBAE 2006- Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica, Abril 2006, La Plata Argentina

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Efeito das partículas de Cu no comportamento microestrutural e eletroquímico da liga Al 2024-T3 revestida com camada de conversão de Cério ou com filme de Silano. In: XII EBRATS Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície 2006, São Paulo-Brasil, Maio 2006.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Investigação eletroquímica e microestructural da dupla camada de cério-silano sobre al 2024-T3 em meio de NaCl 0,1M. In: LatinCorr 2006- Congresso Latino americano de Corrosão, Maio 2006, Fortaleza Brasil.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Zoltán Pászti Hercílio G. de Melo. EIS investigation of the behaviour of double layer Cerium – Silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. In EMCR 2006- Electrochemical methods in corrosion research, Julho 2006 Dourdan-França.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Estudo comparativo do comportamento eletroquímico de camadas de silano e de conversão de Cério para a proteção contra a corrosão da liga de Al 2024-T3. In: XVI COBEQ 2007- Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Setembro 2006, Santos- Brasil.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Maria. F. Montemor, Hercílio G. de Melo. Microstructural and electrochemical investigation of the corrosion protection afforded by modified organosilane films to Al alloy 2024-T3. In 0.1M NaCl In: 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun-Mexico, Outubro 2006.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Caracterização microestrutural de camadas de silano não funcional aplicada sobre a liga Al 2024-T3 após diferentes tratamentos superficiais. In 17º CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais., Foz de Iguaçu- Brasil Novembro 2006.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Influence of silica nanoparticles addition in the corrosion behaviour of a double layer coated al 2024-T3 alloy. In: IV International Materials Symposium, Porto- Portugal, Abril 2007.

Luis M. Palomino, Idalina V. Aoki, Maria. F. Montemor, Hercílio G. de Melo. Estudo eletroquímico da camada de silano modificada aplicada na liga Al 2024-T3 In: IX Iberic Meeting of Electrochemistry, Coimbra-Portugal, Abril 2007.

Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Estudo eletroquímico do comportamento da camada de silano aditivado de sílica micro ou nanoparticulada sobre a liga al 2024-T3. In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia - São Paulo, Abril 2007.

Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Electrochemical study of modified silane layers on al alloy 2024-T3. In: 7th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy –EIS 2007, Argelès-sur-Mer - França, Junho 2007.

Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, Hercílio G. de Melo. Effects of addition of silica nanoparticles and Ce ions on the structure of Ce-silane bilayers on AA 2024-T3. In: VI SPBMat, Natal – Rio Grande do Norte, Outubro 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; MARCOS, M. CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323-324, n. 12, p. 855-858, Jul., 2001.

AEROBUSINESS.COM.BR. **O site dos profissionais de aviação.** Disponível em: <http://www.aerobusiness.com.br/2003/codigo/p_edi_roberto_pereira_v1.asp>. Acesso em: 20 May 2006.

AKHTAR, A. S.; WONG, K. C.; MITCHELL K. A. R. The effect of pH and role of Ni²⁺ in zinc phosphating of 2024-Al alloy Part I: Macroscopic studies with XPS and SEM. **Applied Surface Science** v. 253, n. 2, p 493–501, Nov., 2006.

AKIYAMA, E.; MARKWORTH, A. J.; MCCOY, J. K.; FRANKEL, G. S.; XIA, L.; MCCREERY, R. L. Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coating on al alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 150, n. 2, p. 83-91, Feb., 2003.

ALCOA. Pittsburgh. **2024 sheet and plate.** Disponível em: www.alcoa.com/aerospace/em/product. Acesso em: 20 set. 2006.

ÂNGULO DE CONTATO, 2007. Disponível em: www.labcontrol.com.br/produtos/angcont. Acesso em: 16 Jan., 2007.

AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono abnt 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** 2006. 129p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ARAMAKI, K. Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium(III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl. **Corrosion Science**, Oxford, v. 44, n. 7, p.1621–1632, July, 2002a.

_____. Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium (III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl. **Corrosion Science**, Oxford, v. 44, n. 6, p. 1375–1389, June, 2002b.

_____. Self-healing mechanism of a protective film prepared on a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -pretreated zinc electrode by modification with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and Na_3PO_4 . **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 5, p. 1085–1101, May, 2003a.

_____. Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 10, p. 2361–2376, Oct., 2003b.

_____. XPS and EPMA studies on self-healing mechanism of a protective film composed of hydrated cerium(III) oxide and sodium phosphate on zinc. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 199-210, Jan., 2003c.

_____. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution and modification with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. **Corrosion Science**, Oxford, v. 47, n. 5, p. 1285–1298, May, 2005.

ARNOT, D. R.; HINTON, B. R. W.; RYAN, N. E. Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA 7075 aluminum alloy in chloride solutions. **Materials Performance**, Houston, v. 26, n. 8, p. 42-7, Aug., 1987.

BECCARIA, A. M.; CHIARUTTINI, L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 41, n. 5, p. 885-899, May, 1999.

_____.; PADELETTI, G.; MONTEPERELLI, G.; CHIARUTTINI, L. The effect of pretreatments with siloxanes on the corrosion resistance of aluminium in NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 111, n. 2-3, p. 240-246, Jan., 1999.

BLANC, C.; LAVELLE, B.; MANKOWSKI, G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, Oxford v. 39, n. 3, p. 495-510 March, 1997.

_____.; GASTAUD, S.; MANKOWSKI, G. Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions **Journal Electrochemical Society**, New York, v. 150, B396 - B404, Aug., 2003.

BONNEL, K.; LE PEN, C.; PÉBÈRE, N. E.I.S. characterization of protective coatings on aluminium alloys. **Electrochimica Acta**, New York, v. 44, n. 24, p. 4259-4267, July, 1999.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, New York, v. 41, n. 7-8, p. 1073-1082, June, 1996.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley, 1978. 653p.

BUCHHEIT, R. G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Localized corrosion behavior of alloy 2090- the role of microstructural heterogeneity. **Corrosion**, Houston, v. 46, n. 8, p. 610-617, Aug., 1990.

_____.; GRANT, R. P.; HLAVA, P. F. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.144, p.2621-2628, 1997.

_____.; MONTES, L. P.; MARTINEZ M. A.; MICHAEL, J.; HLAVA, P. F. The electrochemical characteristics of bulk-synthesized Al_2CuMg . **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 146, N. 12, p. 4424-4428, Dec., 1999.

_____.; BOGER, R. K.; DONOHUE, M. W. Copper dissolution phenomena in Al-Cu and Al-Cu Mg alloys. In: SYMPOSIUM ON SEAWATER CORROSION, 2000, Pennington. **Proceedings...** Pennington: The Electrochemical Society, 2000. v. 99, p .205.

_____.; A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 11, p.3994-96, 2000a.

_____.; R. G.; MARTINEZ, M. A.; MONTES, L. P. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 1, p. 119-24, 2000b.

_____.; MAMIDIPALLY, S.B.; SCHMUTZ, P.; GUAN, H. Active corrosion protection in Ce-Modified hydrotalcite conversion coatings. **Corrosion**, Houston, v. 58, n. 1, p. 3-14, Jan., 2002.

CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. **Progress in Organic Coating**, Lausanne, v. 54, n. 4, p. 322-331, Dec., 2005a.

_____.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3. **Corrosion Science**, Oxford, v. 47, n. 3, p. 869-881, Mar., 2005b.

_____.; TRABELSI, W.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH M. L.; FERREIRA M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. **Corrosion Science**, Oxford, v. 48, n. 11, p. 3740-3758, Nov., 2006.

CABOT CORPORATION Boston. **Products e Markets** Disponível em: <http://w1.cabot-corp.com/controller>. Acesso em: 07 set. 2007.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; DE WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, New York, v. 46, n. 17, p. 2631-2647, May, 2001.

_____. **Microstructure- related quality of conversion coating on aluminium alloys**. 2002. 247p. Tese (Doutorado)- Engenharia de Materiais, Università degli Studi di Trento, Trento, 2002.

_____.; TERRY, H.; HOVESTAD, A.; WIT, J. H. W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 176, n. 3, p. 365-381, Jan., 2004a.

_____.; TERRY, H.; VERECKEN, J. H.; WIT, J. H. W. Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys III. Corrosion Protection. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 151, n. 6, p. B370-B377, Jan., 2004b.

CAPIOTTO, N. **Uso de silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono**. 2006. 142p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHEN, G. S.; GAO, M.; WEI R. P. Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. **Corrosion**, v. 52, n. 1, p. 8-15, 1996.

CHILD, T.; van OOIJ, W.J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. **Transactions of the Institute of Metals Finishing**, Birmingham, v. 77, n. 2, p. 64-70, 1999.

DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 172, n. 3-4, p. 312-322, Mar. 2001.

DECROLY, A.; PETITJEAN, J. P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 194, n. 1, p.1-9, Apr. 2005.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, New York, v. 51, n. 27, p.6097-6103, Aug. 2006.

DUARTE, F. C. **Microscópio de tunelamento com varredura (STM) e microscópio de força atômica (AFM)**. Disponível em: http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf. Acesso em: 20 mar. 2007.

ENJOY TURISMO. **Por dentro do avião**. Disponível em: <http://www.enjoytur.com.br/pdfs/cap02.pdf>. Acesso em: 20 maio 2006.

EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.ie/downloads/advice/brefs/surface%20treatment%20of%20plastics%20and%20metals.pdf>. Acesso em: 20 maio 2007.

EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coatings. **Metal Finishing**, New York, v. 97, n. 1, p. 494-506, 1999. Suplemento.

FAHRENHOLTZ, W. G.; MATTHEW, J.; ZHOU, K.; GRANT, J. T. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 155, n. 2-3, p. 208-213, June, 2002.

FEDRIZZI, L.; RODRIGUEZ, F. J.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; DI MAGGIO, R. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3715-3724 Aug., 2001.

FERREIRA, M. G. S.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES A. M. P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. **Electrochimica Acta**, New York, v. 49, n. 17-18, p. 2927-2935, July, 2004.

FRANKEL, G. S.; ZHANG, W. Anisotropy of localized corrosion in AA2024-T3. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 3, n. 6, p. 268-270, June, 2000.

FRANQUET, A.; DE LAET, J.; SCHRAM, T.; TERRY, H.; SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J.; VEREECKEN, J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 384, n. 1, p. 37-45, Apr., 2001.

_____.; PEN, C. L.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, New York, v. 48, n. 9, p. 1245-1255, Apr., 2003a.

_____.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 441, n. 1-2, p. 76-84, Sep., 2003b.

_____.; PEN, C. L.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 211, n. 1-4, p. 259-269, Apr., 2003c.

FUNCIONAMENTO e utilização de um microscópio de força atômica. Disponível em: <http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2002/cursos/NotasAula/AFM.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2007.

GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL, B.; GALVAN, J. C.; RADZKI, S.; VILLEGAS, M. A. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 380, n. 1-2, p. 219-224, Oct., 2004.

GUILLAUMIN, CH.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, n. 3, p. 421-38, 1998.

HANDBOOK on the toxicology of metals. 2nd ed. Amsterdam; New York; Elsevier, 1986. v.2.

HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. **Metals Fórum**, Rushcutters Bay, v. 7, n. 4, p. 211-17, 1984.

_____.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. **Metals Fórum**, Rushcutters Bay, v. 9, n. 3, p. 162-73, 1986.

_____.; WILSON, L. **A method of forming a corrosion resistant coating**. Int. Cl.4 C23C 22/48. WO 88/06639. September 7, 1988.

_____.; HUGHES, A. E.; TAYLOR, R. J.; HENDERSON, M.; NELSON, K.; WILSON, L. The corrosion protection properties of an hydrated cerium oxide coating on aluminium. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 13., 1996, Melbourne. **Proceedings...** Melbourne: ACA, 1996. paper 337.

HOFACKER, S.; MECHTEL, M.; MAGER, M.; KRAUS, H. Sol-gel: a new tool for coatings chemistry. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 45, n. 2-3, p. 159-164, Oct., 2002.

HUGHES, A. E.; TAYLOR, R. J.; HINTON, B. R. W.; WILSON, L. XPS and sem characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings. **Surface and Interface Analysis**, London, v. 23, n. 7-8, p. 540-50, 1995a.

_____.; NELSON, K.; TAYLOR, R. J.; WILSON, L.; HINTON, B. R. W.; HENDERSON, M.; NUGENT, S. A. **Metal treatment with acidic, rare earth ion containing cleaning solution**. WO 95/08008. 23 Mar. 1995b.

_____.; HARDIN, S. G.; WITTEL, K. W.; MILLER, P. R. Accelerated cerium based conversion coating. In: SYMPOSIUM SURFACE CONVERSION OF ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOYS FOR CORROSION PROTECTION, 2000, Orlando. **Proceedings** Orlando: NACE, 2000.

_____.; HARDIN, S. G.; HARVEY, T. G.; NIKOUR, T.; HINTON, B.; GALASSI, A.; MCADAM, G.; STONHAM, A.; HARRIS, S. J.; CHURCH, S.; FIGGURES, C.; DIXON, D.; BOWDEN, C.; MORGAN, P.; TOH, S. K.; MCCULLOCH, D. D.; DUPLESSIS, J. **Characterisation of various conversion coatings on 2024-T3**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ALUMINIUM SURFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 3., 2003, Bonn. 2003. **Proceedings** Bonn: ASST, 2003. p. 264.

JAKAB, M. A.; PRESUEL-MORENO, F.; SCULLY, J. R. Critical concentrations associated with cobalt cerium, and molybdenum inhibition of AA2024-T3 corrosion: Delivery from Al-Co-Ce(-Mo) lloys. **Corrosion**, v. 61, n. 3, p. 246-263, 2005.

JETSITE. **Acidentes/black box, falha catastrófica**. Disponível em: <http://www.jetsite.com.br/2006/mostra_blackbox.asp?codi=20>. Acesso em: 20 maio 2006.

JOHNSON, B.Y.; EDINGTON, J.; WILLIAMS, A.; O'KEEFE, M. J. Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods. **Materials Characterization**, New York, v. 54, n. 1, p. 41-48, Jan. 2005.

KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; ADDISON, R.; WALDROP, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 140, n. 1, p. 58-66, May, 2001.

KIM, J.; TEO, M.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part II. Anodized 7075-T6 Al alloy. **Applied Surface Science**, Amsterdam, , v. 252, n. 5, p. 1305-1312, Dec., 2005.

_____.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; SODHI, R. N. S.; MITCHELL, K. A. R. Adsorption of BTSE and g-GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 6, p. 3133-3143, Jan., 2007.

KOBAYASHI, Y.; FUJIWARA Y. Corrosion protection of cerium conversion coating modified with a self-assembled layer of phosphoric acid mono-n-alkyl ester. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 9, n. 3, p. B15-B18, Aug., 2006.

LEIDHEISER JR, H.; DE COSTA, M.; GRANATA, R.D. Corrosion behavior of steel pre-treated with silanes. **Corrosion**, Houston, v. 43, n. 6, p. 382-387, June, 1987.

LIAO, C. M.; OLIVE, J. M.; GAO, M.; WEI, R. P. In-Situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024 **Corrosion**, v. 54 n. 6 p.451-458, 1998.

LIU, L.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q. Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation. **Electrochimica Acta**, New York, v. 52, n. 2, p. 538-545, Oct., 2006.

MANSFELD, F.; PÉREZ, F. J. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl_3 . **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 270, n. 1-2, p. 417-421, Dec., 1995.

MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. Some factors governing the coating of organic polymers by fol-gel Derived Hybrid Materials. **Journal Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 27, n. 1, p. 7-14, May, 2003.

MELO, H. G. **Estudo por impedância eletroquímica do mecanismo de crescimento/dissolução da película de óxido de alumínio em solução de ácido cítrico**. 1999. 243p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - a review. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 41, n. 4, p. 233-238, May, 2001.

_____.; KACHURINA, O.; KNOBBE, E. T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 44, n. 4, p. 295-305, Aug., 2002.

MISHRA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 103, n. 2-3, p. 385-393, June, 2007a.

_____.; BALASUBRAMANIAM, R. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, n. 3, p. 1027-1044, Mar., 2007b.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S.; WILLIAMS, E. H. The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel. **Progress in Organic Coating**, Lausanne, v. 38, n. 1, p. 17-26, Feb., 2000.

_____.; ROSQVIST, A.; FAGERHOLM, H.; FERREIRA, M. G. S. The early corrosion behaviour of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-triethoxysilyl)ethane. **Progress in Organic Coating**, Lausanne, v. 51, n. 3, p. 188-191, Dec., 2004.

_____.; CABRAL A. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 200, n. 9, p. 2875-2885, Feb., 2006a.

_____.; ZHELUDEVICH, M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protection of metallic substrates using pre-treatments based on silane coating modified with corrosion inhibitors. In: **ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH**, 9, 2006, Dourdan. **EMCR 2006**: abstracts. Dourdan: ISC, 2006b. p. 111, res 145.

_____.; TRABELSI, W.; ZHELUDEVICH, M.; FERREIRA, M. G. S. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 67-77, Sep., 2006c.

_____.; FERREIRA, M. G. S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanized steel substrates. **Electrochimica Acta**, New York, v. 52, n. 24, p. 6976-6987, Aug., 2007a.

_____.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, New York, 2007b. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.086. No prelo.

MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J.; NORMAND, B. An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 161, n. 2-3, p. 267-274, Dec., 2002.

MURAKAMI, K.; IIO, S.; IKEDA, Y.; ITO, H.; TOSAKA, M.; KOHJIYA, S. Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ. **Journal of Materials Science**, London, v. 38, n. 7, p. 1447-1455, Apr., 2003.

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O.; PUTZIG C.; LEUGERS M. Handbook of Infrared and Raman Spectra of inorganic compounds and organic salts. Michigan: Hardbound, 1996, v. 4, 1184p.

OBISPO, H. M.; MURR, L. E.; ARROWOOD, R. M.; TRILLO, E. A. Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions. **Journal. Materials Science**, v. 35, n. 14, p. 3479-3495, July, 2000.

OLIVEIRA, F. M. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006. 218p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. ST. C. **Surface analysis methods in materials science**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 586p.

ONAL, A. N.; AKSUT, A. A. Corrosion inhibition of aluminium alloys by tolyltriazole in chloride solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, London, v. 47, n. 6, p. 339-349, 2000.

OOIJ, W. J.; Sabata, A. Modification of the interface between paints and stainless steels by means of an interphase of crosslinked organofunctional silanes” Materials Research Society, v.304, p. 155 1993.

_____. Sabata, A. Characterization of films of organofunctional silanes by TOFSIMS and XPS. Part I. Films of N-[2-(vinylbenzylamino)-ethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilane on Zinc and γ -aminopropyltriethoxysilane on Steel substrates. **Journal Adhesion Science. Technology**, v. 5, n. 10, p. 843-863, 1991.

_____. CHILD, T. F. Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, Washington. v. 29, n. 2, p. 26-35, Feb., 1998.

_____. Improved service life of coated metals by engineering the polymer-metal interface. In: BAUER, D. R.; MARTIN, J. W. (Ed.) **Service life prediction of organic coating: a system approach**. Washington: ACS, 1999. cap. 23. (ACS symposium series, v.722).

_____.; ZHU, D. Q.; PRASAD, G.; JAYASEELAN, S.; FU, Y.; TEREDESAL, N. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint, adhesion, and rubber bonding. **Surface Engineering**, London, v. 16, n. 5, p. 386-396, 2000.

_____.; ZHU, D. Q. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-triethoxysilylpropyl]tetrakisulfide on Al 2024-T3 substrates. **Corrosion**, Houston, v. 57, n. 5, p. 413-427, May, 2001.

_____.; ZHU, D. Q.; PALANIVEL, V.; LAMAR, J. A.; STACY, M. University of Cincinnati, Ohio. 2002. The potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. Disponível em: http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_Cromate_repl.pdf. Acesso em: 21 mar. 2006.

_____.; ZHU, D. Q.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes: an overview. **Tsinghua Science and Technology**, Beijing, v. 10, n. 6, p. 639-664, Dec., 2005.

PAINT & PINTURA Disponível em: http://www.paintshow.com.br/paintpintura/edicao110_promotores.asp. Acesso em: 04 mar. 2007.

PALANIVEL, V.; ZHU, D. Q.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 47, n. 3-4, p. 384-392, Sep., 2003.

_____. **Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy**. 2003. 153p. Tese (Doutorado)-Department of Chemical and Materials Engineering of the College of Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, 2003a.

_____.; HUANG, Y.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 53, n. 2, p. 153-168, June, 2005.

PALOMINO, L. E. M.; DE CASTRO, J. F.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 651-659, July/Aug. 2003.

_____. **Caracterização microestrutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, utilizada na indústria aeronáutica, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável.** 2004. 198p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

_____.; TOMAZELLI, M.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Utilização de projeto fatorial de experimentos para a otimização da composição de solução de conversão de cério a ser aplicada sobre a liga de alumínio 2024-T3. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 8., 2005, Salvador. **8 COTEQ: anais.** Rio de Janeiro: ABENDE/ABRACO, 2005. Trab. T027, 2005a. 1 CD-ROM.

_____.; PACIFICO, A. I.; DE MELO, H. G. EIS investigation of the behaviour of double layer Cerium - Silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl . In: THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, 2005, Lisboa. **EUROCORR 2005: proceedings.** Lisboa: SPM/EFC, 2005b. Paper 411.

_____.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. **Electrochimica Acta**, New York, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, Aug., 2006.

PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T.; DONLEY, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 41, n. 4, p. 261-265, May, 2001.

PEN, C. L.; FRANQUET, A.; TERRYN, H.; VEREEKEN, J. Characterization of the structure of thin silane layers on aluminum by coupling electrochemical impedance spectroscopy and ellipsometry. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15., 2002, Granada. ICC: trabalhos apresentados. Granada: CSIC, 2002.

PETRUNIN, M. A.; NAZAROV, A. P.; MIKHAILOVSKI, YU. N. Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 143, n. 1, p. 251-257, Jan., 1996.

PLANE CRASH INFO.COM Disponível em: <http://www.planecrashinfo.com/>. Acesso em: 04 mar. 2007.

PLUDDMANN, E. P. **Silane coupling agents**. 2 ed. New York: Plenum, 1982. 235p.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2.ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644p.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd410/atualidades7.htm>. Acesso em: 12 maio. 2007.

SARAC, A. S. Redox polymerization **Progress Polymer Science**, v. 24, n. 8, p. 1149-1204, Oct., 1999.

SCHAFTINGHEN, V. T.; LE PEN, C; TERRYN, H.; HÖRZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**, New York, v. 49, n. 17-18, p. 2997-3004, July, 2004.

SCHOLES, F.H.; SOSTE, C.; HUGHES, A. E.; HARDIN, S. G.; CURTIS, P. R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 4, p. 1770-1780, Dec., 2006.

SCHWEITZER, P. **Corrosion resistance tables**. 4th ed. New York : M. Dekker, c1995. 3v. (Corrosion technology, v. 10).

SCHNEIDER, M.; LOHRENGEL, M. M.; ROSENKRANZ, C.; SCHREIBER, A.; KOCK, E.; BENEKE, M. Proceedings of the 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Bonn, Germany, (2003) 247.

SCHMUTZ, P. FRANKEL, G. S. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. **Journal Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2285-2295, Febr., 1998.

SHAO, M.; FU, Y.; HU, R.; LIN, C. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 344, n. 1-2, p. 323-327, March 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 299p.

SCHMIDT, H.; WOLTER, H. Organically modified ceramics and their applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.121, n. 1-3, p. 428-435, May 1990.

SMIALOWSKA S. Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. 9, p. 1743-1767, August 1999.

SMITH, G. C. **Surface analysis by electron spectroscopy: measurement and interpretation**. New York: Plenum, 1994. 156p.

SUBRAMANIAN, V.; OOIJ, W. J. VAN. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. **Corrosion**, v. 54, n. 204, 1998.

_____.; OOIJ, W. J. VAN. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted. **Surface Engineering**, London, v. 15, n. 2, p. 168-172, 1999.

_____. **Silane coupling agents for corrosion protection**. 1999. 203p. Tese (Doutorado)-Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, 1999a.

SUEGAMA, P. H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour. **Progress Organic Coatings**, Lausanne, 2006. No prelo.

_____.; DE MELO, H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behaviour of a single and bi-layer of a bis-silane film on carbon steel filled with silica nanoparticles. **Surface Coating Technology**, 2007a. No prelo.

_____.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ammonium nitrate added to an organosilane film on carbon steel electrochemical behaviour. *Electrochimica Acta*, New York, 2007b. Submitted for publication.

SUSAC, D.; SUN, X.; MITCHELL, K. A. R. Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 207, n. 1-4, p. 40-50, Feb., 2003.

_____.; LEUNG, C. W.; SUN, X.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024-T3 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 187, n. 2-3, p. 216-224, Oct., 2004.

TAQUEDA, M. E. S. **Planejamento de experimentos aplicado ao desenvolvimento e melhoria de processos**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Notas de aula da disciplina PQI 5810, ministradas pela Prof. Maria Elena Santos Taqueda.

TEO, M.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Investigation of interfaces formed between bis-1,2- (triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product 112 Laboratory pre-treatment times. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 221, n. 1-4, p. 340-348, Jan., 2004.

_____.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2- (triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part I. High-purity Al with native oxide. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 5, p. 1293-1304, Dec., 2005a.

_____.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2- (triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part II. Anodized 7075-T6 Al alloy **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 5, p. 1305-1312, Dec., 2005.

TRABELSI, W.; DHOUBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour Coatings of galvanized steel pretreated with aminosilanes. *Surface and Technology*, Lausanne, v. 192, n. 2-3, p. 284-290, Mar., 2005a.

_____.; CECÍLIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 54, n. 4, p. 276-284, Dec., 2005b.

_____.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 200, n. 14-15, p. 4240-4250, Apr., 2006.

_____.; CECÍLIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; YASAKAU, K.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 59, n. 3, p. 214-223, June, 2007.

THOMPSON, I.; CAMPBELL, D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. **Corrosion Science**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 187-198, Jan., 1994.

TRACEY, A.; FORSYTH, M. M.; HUGHES, A. E. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates. **Electrochimica Acta**, New York, v. 52, n. 12, p. 4024-4031, Mar., 2007.

VOEVODIN, N. N.; GREBASCH, N. T.; SOTO, W. S.; KASTEN, L. S.; GRANT, J. T.; ARNOLD, F. E.; DONLEY, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 41, n. 4, p. 287-293, May, 2001.

WILSON, L.; HINTON, B. R. **A method of forming a corrosion resistant coating**. WO 88/06639. 7 Sep., 1988.

XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y. Corrosion behavior of rare earth metal (REM) conversion coatings on aluminum alloy LY12. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v. 284, n. 10, p. 56-63, May, 2000.

_____.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. **Corrosion Science**, Oxford, v. 43, n. 7, p. 1283-94, July, 2001.

YAGCI, C.; ILDIS, U. Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO₃ redox system. **European Polymer Journal**, v. 41 n. 1, p. 177-184, Jan., 2005.

YU, P.; SCOTT, A. H.; O'KEEFE, T. J.; O'KEEFE, M. J.; STOFFER, J. O. The phase stability of cerium species in aqueous systems. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 153, n. 1, p. C74-C79, 2006.

YUAN, W.; OOIJ, W. J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 185, n. 1, p. 197-209, Jan., 1997.

ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 351, n. 14-15, p. 1307-1311, May, 2005.

_____.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 286-291, Aug., 2005a.

ZHANG, W.; LI, J. Q.; WU, Y. S.; XU, J. T.; CHEN, K. Corrosion resistance of conversion film formed on aluminium alloys using cerium salt surface treatment. **Surface Engineering**, London, v. 18, n. 3, p. 224-227, 2002.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; MIRANDA SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, Feb., 2006.

ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 10, p. 2163-2175, Oct., 2003a.

_____.; VAN OOIJ, W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, Oct., 2003b.

_____.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 49, n. 1, p. 42-53, Jan., 2004.

_____.; VAN OOIJ, W. J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis- triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-trimethoxysilylpropyl]amine. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1113-1125, March, 2004a.

_____. **Corrosion protection of metals by silane surface treatment**. 2005. 276p. Tese (Doutorado)- Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, Ohio, 2005.

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, Oxford, v. 46, n. 11, p. 2853-2865, Nov., 2004.

_____.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G.; MONTICELLI, C. Octadecyl-trimethoxy-silane film formed on copper in different conditions. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 103, n. 2-3, p. 340-344, June, 2007.

_____.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 200, n. 12-13, p. 4136-4143, Mar., 2006.