

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de
revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063**

Edna Fernandes Moreira

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Especialização em Química Tecnológica

2012

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de
revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063**

Edna Fernandes Moreira

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Especialização em Química tecnológica

Orientadores: Doutora Olinda Monteiro

e Doutora Isabel Rute Fontinha

2012

O estágio conducente aos resultados apresentados na presente dissertação foi realizado no Núcleo de Materiais Metálicos, Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Agradecimentos

Embora tratando-se de um trabalho individual, esta dissertação resultou da colaboração de várias pessoas sem as quais a sua realização não seria possível, pelo que não poderia deixar de agradecer a todos aqueles que me acompanharam durante este período.

Primeiramente gostaria de agradecer às minhas orientadoras, a Doutora Isabel Rute Fontinha e a Doutora Olinda Monteiro, pelo incentivo e orientação concedidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho e pelo tempo despendido na leitura e análise do presente documento dos quais resultaram importantes sugestões para a sua elaboração.

A todo o pessoal do Núcleo de Materiais Metálicos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) que demonstrou sempre total disponibilidade na preparação das amostras e na utilização de algumas técnicas instrumentais, em particular à Ana Paula Menezes, à Luzia Barracha, à Ana Paula Melo, ao Nuno Garcia e à Valentina Andrade.

Ao LNEC pela oportunidade e meios disponibilizados para a realização deste trabalho.

À minha família, em especial à minha mãe, pela paciência, colaboração e apoio constantes.

E por último, mas não menos importante, a todos os meus amigos e colegas em especial à Filipa e à Sofia pelo apoio e pela amizade que tornaram esta caminhada mais fácil.

Muito obrigada a todos

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da influência de pré-tratamentos superficiais no desempenho à corrosão de revestimentos híbridos de sol-gel para a proteção de uma liga de alumínio frequentemente utilizada na construção civil. Para atingir esse objetivo foram aplicados diversos pré-tratamentos à liga de alumínio EN AW-6063. Os pré-tratamentos adotados consistiram em ataques químicos e tratamentos de modificação de superfície para crescimento de óxido, nomeadamente, imersão em água à temperatura de ebulição e anodização. As condições de aplicação foram otimizadas, através da variação de parâmetros como temperatura, concentração e tempo de imersão. Posteriormente foram sintetizados e aplicados os revestimentos híbridos de sol-gel nas ligas de alumínio previamente tratadas, com o intuito de obter revestimentos com propriedades anticorrosivas melhoradas.

O comportamento à corrosão dos revestimentos híbridos de sol-gel aplicados sobre a liga de alumínio previamente tratada foi avaliado por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), e por ensaios de corrosão acelerada em atmosfera artificial, nomeadamente ensaios de nevoeiro salino e corrosão filiforme. Este estudo foi complementado com a caracterização química e morfológica por microscopia eletrônica de varrimento ao qual se encontrava acoplada a espectrometria de raios-X, em modo de dispersão de energias (SEM-EDS).

De todos os estudos realizados verificou-se que a liga de alumínio submetida ao pré-tratamento de anodização, e com o revestimento híbrido posterior, mostrou a maior eficiência anticorrosiva. Este resultado foi atribuído ao efeito sinérgico da camada de óxido intermédia entre o revestimento e a liga de alumínio. Os pré-tratamentos por ataque químico foram os que conduziram ao pior desempenho anticorrosivo dos revestimentos híbridos de sol-gel, atribuído à presença de defeitos e microporos no revestimento, que conseqüentemente fizeram diminuir as suas propriedades barreira.

Palavras-chaves: Pré-tratamentos, Revestimentos híbridos, Ligas de alumínio, Corrosão, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica,

Abstract

The main goal of this work was to study the influence of surface pre-treatments on the corrosion performance of an aluminum alloy, often used in building construction, modified with a sol-gel hybrid coating. To achieve this objective various pre-treatments were applied on the aluminum alloy EN AW-6063. The pre-treatments used were based on a chemical etching and several others surface modifications, in particular, growth of oxide in water at boiling temperature and anodizing. The experimental conditions of these treatments have been optimized by controlling parameters such as temperature, concentration and immersion time. Sol-gel hybrid coatings were synthesized and subsequently applied on the pre-treated aluminum alloy aiming to obtaining coatings with improved anticorrosive properties.

The corrosive behavior of the sol-gel hybrid coatings applied on the pre-treated aluminum alloys was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and accelerated corrosion experiments in artificial atmosphere, such as salt spray and filiform, corrosion. This study was complemented with the morphological and chemical characterization by Scanning Electronic Microscopy which coupled with X-rays spectrometry analyzer (SEM-EDS).

The aluminum alloy submitted to the anodizing pre-treatment and after hybrid coating was the one with the highest corrosion efficiency. This result was attributed to the synergetic effect of the intermediate oxide layer between coating and the aluminum alloy surface. The chemical etched pre-treatment was conducted to the worst anticorrosive performance of the aluminum alloy. This low performance was attributed to the presence of defects and micropores in the coatings which consequently led to lower coating barrier properties.

Keywords: Pre-treatments, hybrid coatings, aluminum alloys, corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Índices

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xvii
1 - Introdução	1
2 - Revisão bibliográfica	5
2.1 - Alumínio e suas ligas.....	5
2.2 - Corrosão do alumínio e das suas ligas.....	8
2.3 - Tratamentos superficiais para prevenção contra corrosão de alumínio e suas ligas.....	14
2.3.1 - Revestimentos híbridos de sol-sel	15
2.3.1 Síntese pelo método sol-gel	16
2.4 – Métodos e técnicas de avaliação da corrosão	20
2.4.1 – Microscopia eletrônica de varrimento acoplada com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS)	20
2.4.2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	21
3 - Metodologia experimental	31
3.1 – Preparação dos provetes de liga de alumínio.....	32
3.2 – Pré-tratamentos aplicados à superfície dos provetes de liga de alumínio.....	32
3.2.1 - Otimização dos pré-tratamentos	34
3.2.2 – Aplicação dos pré-tratamentos superficiais	37
3.3 - Caracterização físico-química dos provetes de liga de alumínio após aplicação dos pré-tratamentos.....	39
3.4 - Síntese e aplicação dos revestimentos híbridos sol-gel.....	39

3.4.1 - Reagentes utilizados	39
3.4.2 - Procedimento da síntese e da deposição dos revestimentos híbridos de sol-gel.....	40
3.5 - Caracterização eletroquímica dos provetes da liga de alumínio após modificação com revestimentos híbridos de sol-gel.....	42
3.5.1 - Propriedades eletroquímicas.....	42
3.5.2 - Comportamento à corrosão.....	43
3.6 - Ensaio de aderência dos revestimentos híbridos de sol-gel.....	44
4 - Resultados e discussão.....	45
4.1 - Caracterização físico-química dos provetes da liga de alumínio EN AW-6063 após realização dos pré-tratamentos	45
4.2 - Caracterização eletroquímica dos diferentes provetes da liga de alumínio EN AW-6063 revestidos	49
4.2.1 - Avaliação das propriedades eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	49
4.3 - Caracterização físico-química dos diferentes provetes da liga de alumínio revestidos após imersão numa solução de NaCl 0,5 M	72
4.4 - Comportamento à corrosão dos provetes de liga de alumínio revestidos	78
4.4.1 - Corrosão em Nevoeiro Salino Neutro (NSS)	79
4.4.2 - Corrosão filiforme	80
4.5 - Ensaio de aderência do revestimento híbrido de sol-gel à liga de alumínio ..	88
5 - Conclusão	89
7 - Bibliografia.....	91
8 - Anexos.....	97
8.1 - Condições de anodização	97
8.2 - Determinação do teor de alumínio e a concentração de ácido sulfúrico livre no banho anódico	97

8.3 – Espectros de impedância representativos do comportamento dos provetes revestidos analisados ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M.....	99
8.4 – Resultados do ajuste aos espectros de EIS obtidos para os provetes revestidos ao longo dos 28 dias de imersão.	108
8.5 – Exemplos de ajuste efetuados aos espectros obtidos.....	111
8.6 - Segurança na realização dos ensaios	112
8.7 - Orçamento	112

Índice de figuras

Figura 1- Principais aplicações dos produtos de alumínio na Europa (dados de 2010)	5
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do sistema alumínio/água a 25 °C	9
Figura 3 - Formação de uma picada no alumínio.....	11
Figura 4 - Mecanismo do processo de corrosão filiforme	13
Figura 5 – Ilustração da estrutura de um revestimento híbrido obtido pelo processo sol-gel a partir dos precursores GPTMS e TPOZ	18
Figura 6 - Representação dos diagramas de Nyquist (a) (com a representação do vetor impedância) e diagrama de Bode (b)	23
Figura 7 - Representação complexa da impedância de uma resistência e respetiva equação.....	24
Figura 8 - Representação complexa da impedância de um condensador e respetivas equações	25
Figura 9 - Diagrama de Nyquist e o respetivo circuito equivalente para uma reação simples de corrosão.....	26
Figura 10 - Diagrama de Nyquist e o respetivo circuito equivalente para processo de corrosão com controlo de difusão.	27
Figura 11 – Diagrama de Bode obtidos para um revestimento híbrido de sol-gel aplicado sobre uma liga de alumínio durante a exposição à uma solução de NaCl e os respetivos circuitos elétricos equivalentes propostos para sua modelação [6].	30
Figura 12 – Fotografias ilustrativas da fase da deposição dos revestimentos híbridos de sol-gel nos provetes de liga de alumínio	41
Figura 13 - Montagem e pormenor da célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância.....	43
Figura 14 - Aspeto visual do provete de liga de alumínio antes do ensaio de aderência.	44
Figura 15 - Aspetos micrográficos da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após aplicação do desgorduramento com etanol (A), do ataque ácido à 45 °C (C) e do ataque básico seguido do ataque ácido (D), observados por SEM e os respetivos espetros de EDS	46

Figura 16 - Aspectos micrográficos da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após aplicação do ataque ácido seguido do crescimento de óxido (E) e ataque ácido seguido da anodização (F), observados por SEM e respectivos espectros EDS obtidos da superfície observada	47
Figura 17 – Potencial médio registado ao longo do tempo de imersão numa solução de NaCl 0,5 M dos provetes de liga de alumínio sujeitos aos diferentes pré-tratamentos e com revestimento de sol-gel.....	50
Figura 18 - Espectros de impedância para os provetes da liga de alumínio revestidos (pré-tratamentos A-D) ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M.....	52
Figura 19 - Espectros de impedância para o provete da liga de alumínio revestido e com o pré-tratamento E ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	55
Figura 20 - Espectros de impedância para o provete da liga de alumínio revestido (proвете F) ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M.....	57
Figura 21 - Espectros de impedância dos provetes da liga de alumínio EN AW 6063 revestidos no início da imersão (1h) numa solução de NaCl 0,5M.	59
Figura 22 - Espectros de impedância dos provetes da liga de alumínio EN AW 6063 revestidos, ao fim dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5M.....	60
Figura 23 - Evolução do módulo de impedância a 10^{-2} Hz no início (1 h) e no fim (28 dias) de imersão para provetes da liga de alumínio revestidos sujeitos aos diferentes pré-tratamentos estudados	62
Figura 24 - Circuitos elétricos equivalentes usados para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos no início da imersão dos provetes dos pré-tratamentos A-E	64
Figura 25 - Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos para período de imersão mais longo dos provetes dos pré-tratamentos A-E	65
Figura 26 - Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos para o provete do pré-tratamento F durante dos 28 dias de imersão.....	66

Figura 27 - Evolução da resistência dos revestimentos híbridos de sol-gel, R_{sg} , com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos	67
Figura 28 - Evolução do parâmetro do elemento de fase constante do revestimento híbrido de sol-gel, Q_{sg} , com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos	69
Figura 29 - Evolução da resistência da camada de óxido, com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos.....	70
Figura 30 - Aspeto micrográfico de um do provete do pré-tratamento D após imersão numa solução de NaCl durante 28 dias e o respetivo espetro de EDS	72
Figura 31 - Aspetos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos A e B e os respetivos espetros de EDS após 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M.....	73
Figura 32 - Aspetos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos C e D, e os respetivos espetros de EDS após 28 dias de imersão na solução de NaCl 0,5 M.....	74
Figura 33 - Aspetos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos E e F, e os respetivos espetros de EDS após 28 dias de imersão na solução de NaCl 0,5 M.....	75
Figura 34 – Micrografia SEM do provete do pré-tratamento F em corte transversal e os respetivos espetros de EDS	78
Figura 35 - Aspeto visual do provete A, antes e após a realização do ensaio de nevoeiro salino.	79
Figura 36 - Aspeto visual dos provetes de liga de alumínio revestidos após ensaio de corrosão filiforme	81
Figura 37 - Micrografias em MO com aspetos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes A e B, após ensaio de corrosão filiforme.....	82
Figura 38 - Micrografias em MO com aspetos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes C e D, após ensaio de corrosão filiforme.....	83
Figura 39 - Micrografias em MO com aspetos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes E e F, após ensaio de corrosão filiforme.....	84
Figura 40 - Micrografias SEM e o respetivo espetro de EDS obtido da superfície dos provetes revestidos após ensaio de corrosão filiforme	85

Figura 41 - Micrografia SEM da incisão do provete do pré-tratamento B	86
Figura 42 – Percentagem de picadas observadas nos provetes revestidos e com diferentes pré-tratamentos	87
Figura 43 – Espetros de impedância do provete A ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	99
Figura 44 - Espetros de impedância do provete B ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	100
Figura 45 - Espetros de impedância do provete C ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	101
Figura 46 - Espetros de impedância do provete D ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	102
Figura 47 - Espetros de impedância do provete E ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	103
Figura 48 - Espetros de impedância do provete F ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M	104
Figura 49 - Espetros de impedância para os diferentes provetes revestidos no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	105
Figura 50 - Espetros de impedância para os diferentes provetes revestidos no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	105
Figura 51 - Espetros de impedância para os provetes C, D, E, F no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	106
Figura 52 - Espetros de impedância para os provetes C, D, E, F no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	106
Figura 53 - Espetros de impedância para os provetes C, D, E, F no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	107
Figura 54 - Espetros de impedância para os provetes C, D, E, F no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.	107
Figura 55 - Espetros de impedância para o provete do pré-tratamento E e o respetivo ajuste.....	111
Figura 56 - Espetros de impedância para o provete do pré-tratamento F e o respetivo ajuste.....	111

Índice de tabelas

Tabela 1- Influência dos elementos nas propriedades da liga do alumínio.....	6
Tabela 2 – Classificações e principais aplicações das ligas de alumínio	7
Tabela 3 - Composição química da liga de alumínio EN AW – 6063	32
Tabela 4 - Condições do ataque ácido, com HNO ₃ , dos provetes da liga de alumínio EN AW- 6063 e as respectivas perdas de massa	35
Tabela 5 - Condições do ataque básico com NaOH aos provetes da liga de alumínio EN AW- 6063 e as respectivas perdas de massa	36
Tabela 6 - Espessuras médias dos provetes da liga de alumínio anodizados.....	38
Tabela 7 - Reagentes usados na síntese dos revestimentos híbridos de sol-gel ...	39
Tabela 8 – Valores do teor de ácido sulfúrico e do alumínio dissolvido no banho anódico.	98
Tabela 9 - Valores médios de resistência dos revestimentos de sol-gel estimado pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos	108
Tabela 10 - Valores médios de resistência da camada de óxido estimado pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos	109
Tabela 11 - Valores médios do parâmetro Q do revestimento híbrido de sol-gel pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos e	110
Tabela 12 - Custo dos reagentes	113

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolos e unidades

C - Capacidade (Fm^{-2})

C_{dl} – capacidade da dupla camada

C_r – capacidade do revestimento

f – frequência (Hz)

m – massa (kg)

Q – parâmetro do elemento de fase constante ($S*s^a/cm^2$)

Q_{sg} – parâmetro Q relativo às características do revestimento híbrido

Q_{ox} – parâmetro Q relativo às características da camada de óxido intermédia

R – resistência por unidade de área (Ωcm^2)

R_s – resistência do eletrólito

R_{sg} – resistência do revestimento

R_{ox} – resistência da camada de óxido intermédia

R_{tc} - resistência de transferência de carga

t – tempo (dias)

Z – impedância por unidade de área (Ωcm^2)

Z_{img} – parte imaginária da impedância

Z_{real} – parte real da impedância

ϵ_o – permitividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} F/m$)

ϵ_r – constante dielétrica do revestimento

Abreviaturas

CPE	Elemento de fase constante (do inglês constant phase element)
DESV	Desvio padrão
EIS	Espetroscopia de impedância eletroquímica (do inglês electrochemical impedance spectroscopy)
Etacac	Acetoacetato de etilo
EDS	Espetroscopia de Raios – X por dispersão de energia
GPTMS	3-Glicidiloxi-propil-trimetox-silano
ISO	International Organization for Standardization
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês Scanning Electronic Microscopy)
Mo	Microscópio ótico
NSS	Nevoeiro Salino Neutro
OCP	Potencial em circuito aberto (do inglês Open Circuit Potential)
POH	Propanol
QUALICOAT	Marca de qualidade europeia do alumínio lacado para fins arquiteturais
SCE	Eléctrodo saturado de calomelanos (do inglês Saturated Calomelan Electrode)
TPOZ	Tetrapropóxido de zircónio (IV)

1 - Introdução

Desde o início da utilização dos metais pelo homem que a corrosão tem sido a principal causa de perda desses materiais. Durante muito tempo, a corrosão foi mesmo considerada um problema cuja única solução passava pela substituição total ou parcial dos materiais danificados [1, 2].

A corrosão pode ser definida como o processo que conduz à deterioração dos materiais, geralmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente e/ou condições operacionais desses materiais. A deterioração pode ser detetada nas mais diversas atividades, como por exemplo, instalações fabris, construção civil, naval, e prejudicam o desempenho das estruturas e equipamentos, deixando-os muitas vezes inutilizados [3].

Estima-se que em média, os gastos anuais devido a corrosão rondem os 4,2% do produto nacional bruto, variando de acordo com o grau da industrialização de cada país. Nestes gastos estão incluídos aplicações de revestimentos protetores (por exemplo lacagem), tratamentos superficiais, inspeção e reparação das superfícies e estruturas corroídas, etc. [2, 3].

O uso de métodos de prevenção e controle da corrosão adequados, não só trazem vantagens a nível financeiro como também minimizam os prejuízos pessoais, patrimoniais e ambientais. De entre os métodos de prevenção contra a corrosão destacam-se: as modificações nas propriedades dos metais (pela adição dos elementos da liga, de modo a aumentar a resistência à corrosão e a resistência mecânica dos mesmos); as modificações dos meios corrosivos (através da adição de inibidores de corrosão); a aplicação de revestimentos protetores e a proteção catódica e anódica [2].

Os pré-tratamentos à base de crómio (VI) têm sido muito utilizados na proteção das ligas de alumínio por muitas décadas, pois, quando o crómio (VI) entra em contato com o substrato de alumínio ocorre a redução do crómio (VI) e a formação de um filme de complexos de óxido de crómio (revestimento de conversão) [1], o que proporciona excelente proteção contra a corrosão. Infelizmente devido à sua toxicidade e natureza cancerígena, levando a um impacto ambiental negativo, estes tipos de pré-tratamento

tem vindo a ser reduzida. Neste sentido, como alternativa surgiram produtos contendo silanos, zircónio, titânio, composto de crómio (III) entre outros [1-4].

Os revestimentos híbridos orgânico-inorgânico têm sido intensivamente estudados como alternativa ao pré-tratamento com crómio (VI). O seu sucesso deve-se ao facto de se tratar de um material compósito, em que os componentes orgânicos se encontram ligados a nível molecular aos componentes inorgânicos, resultando assim um efeito sinérgico nas propriedades físicas e químicas de ambos. Desta forma obtém-se um material com propriedades inerentes aos seus constituintes melhoradas e novas propriedades específicas da combinação dos seus constituintes, como por exemplo: propriedades hidrofóbicas, maior flexibilidade, maior aderência ao substrato metálico, elevada resistência a corrosão, etc. [2-8].

A aderência entre o revestimento e a superfície metálica é da extrema importância no controle da corrosão. A aderência do revestimento depende sobretudo do estado superficial do substrato metálico antes da aplicação do revestimento. Para melhor promover a aderência entre o revestimento e a superfície metálica é necessário aplicar pré-tratamentos, antecedendo a deposição dos revestimentos, como por exemplo, ataques químicos ácidos e/ou básicos, revestimentos de conversão (por exemplo à base de cromatos, cério, fosfatos, ou de misturas de cromatos e fosfatos) [9-12].

O trabalho desenvolvido nesta tese consistiu no estudo da influência dos pré-tratamentos superficiais a que a liga de alumínio EN AW-6063 foi submetida, nomeadamente, ataques químicos e modificações da camada de óxido natural, na ação anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel.

A avaliação do comportamento à corrosão dos revestimentos aplicados à liga de alumínio foi efetuada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e complementada com ensaios de corrosão acelerada em atmosfera artificial nomeadamente, exposição a nevoeiro salino e corrosão filiforme. A aderência entre o revestimento e a superfície metálica foi avaliada através do ensaio da quadrícula. Estudou-se a influência de vários tipos de pré-tratamentos: ataque químico (básico e ácido), crescimento de óxido por imersão em água em ebulição e anodização.

Esta tese está organizada em seis capítulos, contendo quatro partes fundamentais: a revisão da literatura, a metodologia experimental utilizada, a apresentação e discussão dos resultados obtidos e as conclusões.

No capítulo 1 é feita uma introdução ao processo de corrosão e descreve-se a estrutura geral do presente trabalho. No capítulo 2 é efetuada uma revisão bibliográfica sobre o alumínio e as suas ligas, tal como a causa e métodos da prevenção da sua corrosão. É feita também uma abordagem sobre os revestimentos híbridos de sol-gel como proteção anticorrosiva das ligas de alumínio.

No capítulo 3 descreve-se a metodologia experimental utilizada na execução dos pré-tratamentos e na síntese e aplicação do revestimento híbridos de sol-gel. São ainda mencionadas as técnicas para caracterização da superfície e eletroquímicas essenciais para a avaliação da influência dos pré-tratamentos nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos de sol-gel.

No capítulo 4 são apresentados e interpretados/discutidos os resultados experimentais obtidos na caracterização físico-química das ligas de alumínio após aplicação dos pré-tratamentos; na avaliação das propriedades eletroquímicas por EIS; na avaliação do comportamento à corrosão (ensaio de nevoeiro salino neutro e de corrosão filiforme) e dos ensaios de aderência dos revestimentos híbridos aplicados.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões resultantes do desenvolvimento do presente trabalho.

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Alumínio e suas ligas

O alumínio puro ($Al > 99,0 \%$) é um metal leve (a densidade é cerca de $1/3$ da do aço), prateado, macio, com elevada condutibilidade elétrica e térmica, baixa temperatura de fusão ($660 \text{ }^\circ\text{C}$). A boa resistência à corrosão que apresenta é devida ao seu elevado poder redutor, oxida-se facilmente quando se encontra em contacto com o ar, formando à superfície uma camada fina de óxido que o protege contra a corrosão [2, 9, 13-15].

A importância do alumínio e das suas ligas reflete-se na sua extensa aplicação nomeadamente na indústria dos transportes (aeronáutica, construção naval, fabrico de automóveis e veículos ferroviários), na construção civil e no fabrico de embalagens (indústria alimentar, cosmética, etc.). Na figura 1 apresentam-se de uma forma esquemática as principais utilizações de alumínio e suas ligas na Europa em 2010 [16].

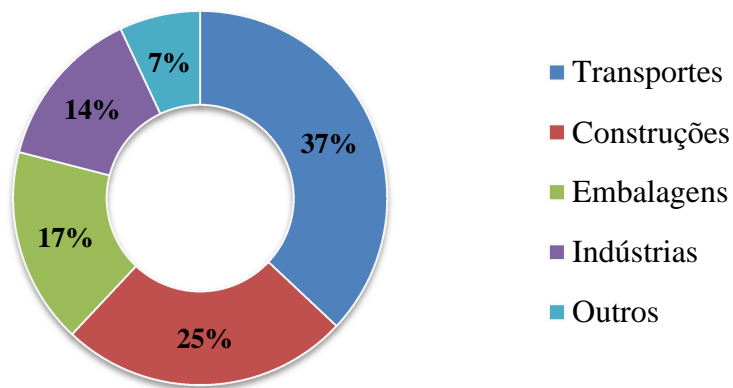


Figura 1- Principais aplicações dos produtos de alumínio na Europa (dados de 2010) [16]

Apesar das características acima citadas, o alumínio puro apresenta uma fraca resistência mecânica, por isso, as suas aplicações industriais são restritas a casos onde a resistência à corrosão e a facilidade de manuseamento são mais importantes do que a

resistência mecânica e a dureza. Para as outras situações as ligas de alumínio são o tipo de material mais utilizado.

Os principais elementos de liga do alumínio são: o cobre (Cu), o silício (Si), o magnésio (Mg), o manganês (Mn) e o zinco (Zn). A adição destes metais ao alumínio tem como objetivo aumentar a resistência mecânica, melhorar as características de fundição, aumentar a facilidade de soldadura e em alguns casos melhorar as propriedades anticorrosivas. A escolha dos elementos a adicionar depende das propriedades finais que se pretendem obter [14]. Na tabela 1 apresentam-se alguns exemplos [2].

Tabela 1- Influência dos elementos nas propriedades da liga do alumínio [2]

Elementos de liga	Influências dos elementos de liga
Cobre	Aumenta a resistência mecânica
Manganês	Aumenta a resistência mecânica e ligeiramente a resistência à corrosão, em particular a resistência à corrosão sob tensão
Silício	Aumenta a resistência à corrosão e melhora a característica de fundição
Magnésio	Aumenta a resistência mecânica e resistência à corrosão em geral e proporciona maior facilidade de soldadura
Zinco	Aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão em meios alcalinos e maior facilidade de soldadura

É possível combinar simultaneamente diferentes elementos de liga, o magnésio e o silício (Al-Mg-Si), obtendo-se, por exemplo, ligas que apresentam uma resistência mecânica inferior à das ligas de alumínio e cobre (Al-Cu), mas que possuem uma maior resistência à corrosão e são facilmente moldadas e soldadas. Permitem ainda vários tipos de acabamento, como por exemplo, polimento, lacagem, anodização, sendo por isso usadas na construção civil, na indústria alimentar e em aplicações envolvendo ambientes marítimos (tabela 2).

Na literatura é possível encontrar vários tipos de classificação para as ligas de alumínio. Os mais usuais são: ligas para trabalho mecânico e ligas para fundição. Essas ligas são especificadas segundo o sistema de numeração desenvolvida pela Aluminium Association, onde as ligas são designadas por EN AW/AC-XXXX, ligas trabalhadas e ligas fundidas respetivamente, em que XXXX são séries de quatro números, sendo o primeiro relativo aos principais elementos da liga [2, 14, 15, 17].

Na tabela 2 apresentam-se exemplos de vários tipos de ligas de alumínio, classificadas em séries de quatro algarismos (produtos trabalhados) e as suas principais aplicações.

Tabela 2 – Classificações e principais aplicações das ligas de alumínio

Série	Composição química	Principais aplicações
1xxx	Al	Cabos elétricos
2xxx	Al-Cu	Indústria aeronáutica
3xxx	Al-Mn	Painéis e coberturas, indústria alimentar
4xxx	Al-Si	Fundição em moldes
5xxx	Al-Mg	Aplicações náuticas, construção civil, indústria alimentar
6xxx	Al-Mg-Si	Construção civil
7xxx	Al-Zn	Estruturas soldadas
8xxx	Outros elementos (Al-Li, Al-Fe...)	Indústria aeroespacial, entre outras

Embora as ligas de alumínio apresentem uma melhor resistência mecânica, são mais sensíveis à corrosão do que o alumínio puro, e o seu comportamento é fortemente influenciado pela composição das atmosferas onde se encontrem (como por exemplo a grau de humidade e a presença de contaminantes (como: SO₂ e Cl⁻)). Assim torna-se muitas vezes necessário a utilização de métodos de proteção contra a corrosão, como por exemplo o seu tratamento superficial por aplicação de revestimentos protetores, adição de inibidores de corrosão, entre outros [2].

2.2 - Corrosão do alumínio e das suas ligas

A resistência à corrosão do alumínio e suas ligas está associada à camada de óxido protetora que se forma naturalmente à sua superfície em condições atmosféricas normais, levando à passivação da liga e conseqüentemente à redução da velocidade de corrosão [18]. A espessura dessa camada de óxido varia com as condições de formação, como por exemplo, a temperatura. Quando a temperatura de formação varia entre 25 °C e 500 °C a espessura da camada de óxido varia entre 2,5-15 nm. Na presença de humidade a camada de óxido torna-se mais espessa levando à formação de uma segunda camada hidratada e mais porosa, de óxidos cristalinos e hidróxidos de alumínio (*boemite* γ -AlOOH, *bayerite* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) [2, 18, 19].

A camada de óxido formado à superfície da liga confere um certo grau de proteção a superfície em condições normais. Contudo quando a liga é exposta a agentes corrosivos como por exemplo iões cloretos, pode ocorrer dissolução da camada de óxido em pontos específicos promovendo a formação de picadas na superfície da liga (corrosão por picada) [18].

As características estruturais da camada de óxido e a intensidade dos ataques dos agentes corrosivos são influenciadas pela: composição química da liga de alumínio; presença e distribuição dos microporos e defeitos; composição do eletrólito (pH, concentração de agentes corrosivos (por exemplo, halogenetos) e temperatura [18, 20].

Ezuber, H. e colaboradores [18] estudaram o comportamento da corrosão de ligas de alumínio com diferentes composições químicas (ligas 1100 e 5083) em água do mar à temperatura ambiente e a 60 °C. Confirmaram que a composição da liga influencia a camada de óxido formado e também a intensidade de corrosão, isto é, a liga 1100 apresentou uma estrutura rugosa e uma distribuição não homogénea das partículas intermetálicas, enquanto que, para a liga 5083 a camada de óxido era mais fina e mais homogénea. Concluíram assim que a liga 1100 foi mais resistente à corrosão em ambas as temperaturas, justificando-se assim o facto de os diferentes comportamentos observados estarem relacionados com as características das partículas intermetálicas presentes nas ligas. Outros autores [20] confirmaram também diferentes graus de corrosão para ligas de alumínio com diferentes composições químicas.

O alumínio quando em meio aquoso, sofre corrosão com maior facilidade em meio ácido ($\text{pH} < 4$) e em meio alcalino ($\text{pH} > 8,5$). Em meios neutros ($4 < \text{pH} < 8,5$) há formação da camada de óxidos protetora à sua superfície, levando à sua passivação. A estabilidade termodinâmica da camada fina de óxido pode ser observada através do diagrama de Pourbaix apresentado na figura 2, onde é visível que o alumínio é passivo na gama de pH entre 4 e 8,5. Fora desta gama de pH, o alumínio pode corroer devido à solubilidade da camada de óxido, em meios ácidos formando iões Al^{3+} e em meio básico com a formação de iões AlO_2^- [2, 21].

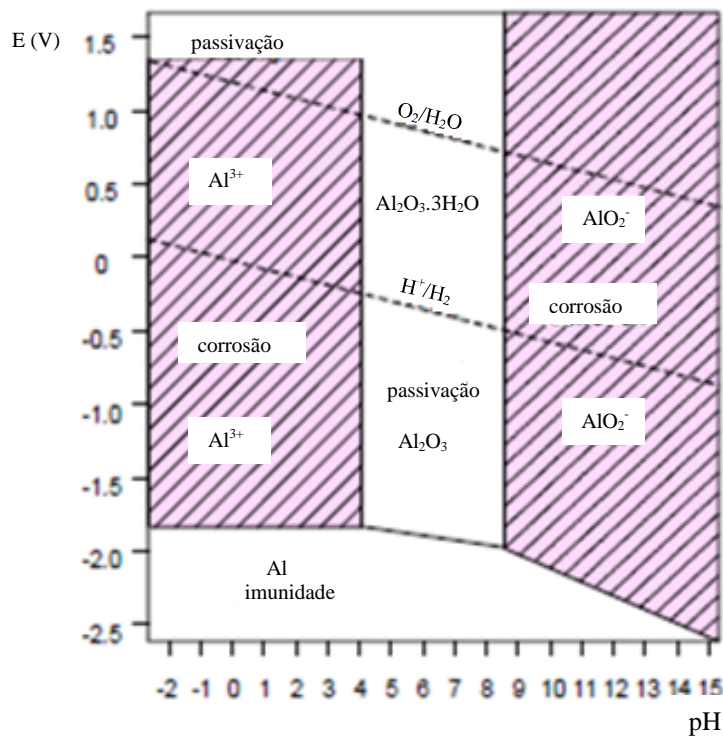


Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do sistema alumínio/água a 25 °C [21]

No diagrama de Pourbaix, representativo da estabilidade do alumínio em função do pH (figura 2), podem observar-se diferentes regiões: a de imunidade, onde o alumínio é termodinamicamente estável (não ocorre corrosão); a de passivação, região onde ocorre a formação do filme de óxido à superfície do alumínio; e a de corrosão ativa, região

onde o alumínio é termodinamicamente instável podendo dissolver-se formando iões (ocorre corrosão).

A corrosão pode ocorrer em diversas formas, podendo estas ser classificadas de acordo com a forma como se origina e progride, aparência ou formas de ataque. No caso do alumínio e das suas ligas podem ocorrer vários tipos de corrosão, relacionados com a presença dos agentes corrosivos, por exemplo iões cloretos; presença de partículas intermetálicas normalmente distribuídas na matriz da liga (Al(Mn, Fe, Cr)) ou com as condições de exposição [2, 20]. Os tipos de corrosão mais comuns nas ligas de alumínio são: a corrosão por picada, que se dá na presença de iões cloretos; no caso de este estar revestido, a corrosão filiforme, onde ocorre formação de filamentos finos a partir dos defeitos no revestimento progredindo em diferentes direções [2, 18-21].

2.2.1 - Corrosão por picada

A boa resistência à corrosão do alumínio e suas ligas, como referido anteriormente, deve-se ao facto de quando exposto ao ar, o alumínio reagir muito rapidamente com o oxigénio formando na superfície uma camada fina e compacta de óxido de alumínio (alumina Al_2O_3). Contudo, essa camada de óxido pode ser destruída na presença de agentes corrosivos, como iões cloretos, que causam ataque localizado.

A corrosão por picada é uma das principais formas de corrosão das estruturas de alumínio e ocorre mesmo quando essas estruturas são protegidas com um tratamento de lacagem ou de anodização, bastando que ocorram danos ou defeitos no revestimento, por exemplo, durante a montagem.

Em geral, a corrosão por picada desenvolve-se em duas fases: a fase de iniciação e a fase de propagação. O mecanismo de iniciação não está ainda bem esclarecido, no entanto considera-se que a iniciação da picada ocorre em defeitos da camada de óxido, devido à presença de partículas intermetálicas; devido à reação química dos agentes corrosivos com o óxido ou devido a defeitos intrínsecos ao óxido (como por exemplo, zonas de menor espessura, fissuras, lacunas, impurezas, etc.) [2, 20]. Abelle, A. e colaboradores [20], concluíram que a presença de partículas intermetálicas como

Al(Mn, Fe, Cr) além de promoverem o aumento da corrosão, podem causar falhas na camada de óxido protetora onde pode ocorrer a iniciação da picada. A propagação da picada dá-se através de um processo autocatalítico, devido às condições que se formam dentro das picadas, nomeadamente a diminuição do pH e o aumento da concentração de agentes corrosivos (figura 3) [2, 18, 19, 21].

Na figura 3 ilustra-se o mecanismo de formação de uma picada no alumínio envolvendo iões cloretos. Ao penetrarem na camada de óxido, os iões cloreto, reagem com ela formando nessa zona, cloretos e hidroxicloretos de alumínio solúveis ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, AlCl_3), que após hidrólise em solução ácida, promovem por sua vez a progressão da picada para o interior do metal [20].

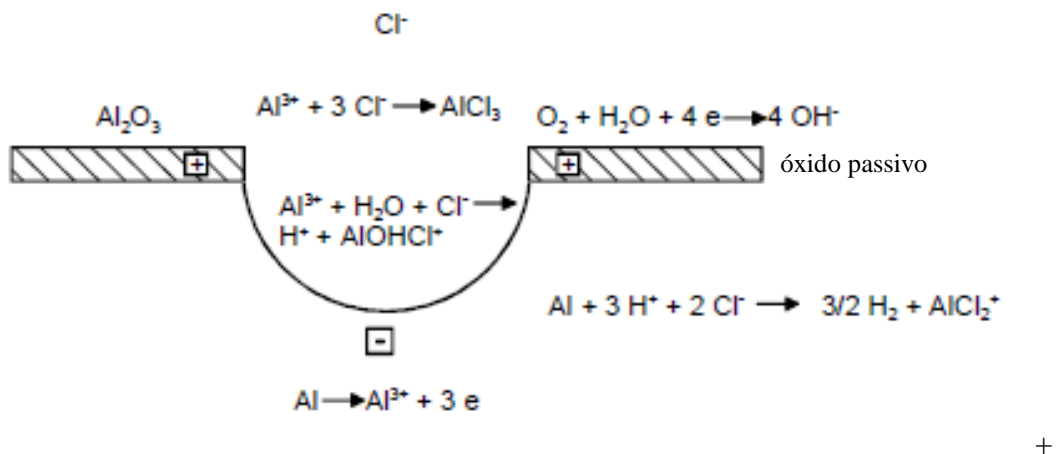
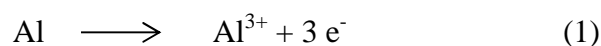
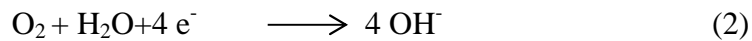


Figura 3 - Formação de uma picada no alumínio [21]

Pela ilustração apresentada na figura 3 pode observar-se que no fundo da picada o meio é ácido, onde se dá a reação catódica (equação 1) e o metal à volta da picada adquire carácter catódico, onde se dá a reação catódica (equação 2) que conduz à alcalinidade do meio. Os produtos de corrosão formados acumulam-se sobre a picada, podendo levar à redução de velocidade de corrosão ou mesmo a sua interrupção ao fim de algum tempo.





2.2.2 – Corrosão filiforme

A corrosão filiforme é outro tipo de corrosão localizada que pode ocorrer na superfície das ligas de alumínio revestidas (por exemplo no alumínio lacado). Neste tipo de corrosão ocorre a formação de filamentos sob a superfície do revestimento; estes formam-se inicialmente nas zonas de corte do metal, progredindo depois aleatoriamente em diferentes direções. Estes filamentos são normalmente preenchidos com produtos de corrosão volumosos e pouco aderentes, que podem mesmo causar o destacamento do revestimento.

A liga de alumínio EN AW-6063 é suscetível de sofrer corrosão filiforme na presença de agentes corrosivos como por exemplo cloretos, sulfatos e nitratos em condições de humidade elevada, (HR entre 75 e 90 % e temperaturas entre 20 e 40 °C). A velocidade de crescimento desses filamentos é em média de 0,1 mm/dia [2, 21].

O mecanismo de corrosão filiforme, tal como o de corrosão por picada, ocorre em duas fases: de iniciação e de propagação. O mecanismo de iniciação não se encontra totalmente esclarecido. Quanto à propagação, acredita-se que a progressão dos filamentos ocorre devido a formação de células de arejamento diferencial entre a zona anódica (cabeça do filamento), com reduzido acesso de oxigénio, e a zona catódica (cauda do filamento), com acesso a oxigénio através dos produtos de corrosão [20, 21].

A corrosão filiforme pode ser considerada como uma célula de arejamento diferencial entre a zona anódica e a zona catódica. As reações anódicas ocorrem na cabeça do filamento, originando iões Al^{3+} que vão reagir com os iões hidróxido (OH^-) produzidos na reação catódica de redução do oxigénio na cauda do filamento, formando hidróxidos de alumínio insolúveis que precipitam na zona da cauda [21].

Na figura 4 apresentam-se de uma forma esquemática as reações envolvidas no mecanismo da corrosão filiforme.

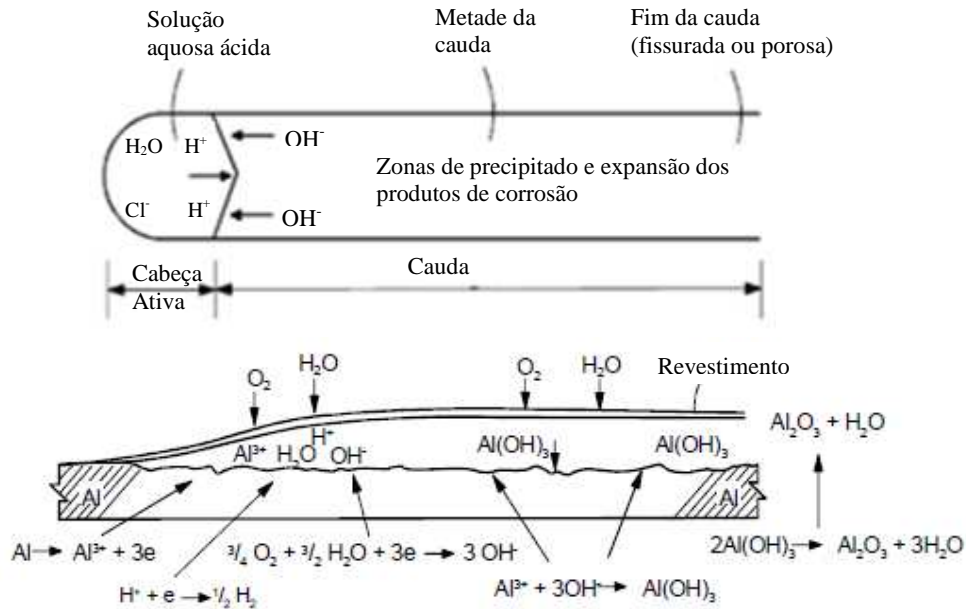


Figura 4 - Mecanismo do processo de corrosão filiforme [21]

A presença de partículas intermetálicas influencia o comportamento que a liga de alumínio apresenta face à corrosão filiforme. O alumínio comercial (série 1000) possui um baixo teor de elementos de liga, apresentando por isso uma boa resistência à corrosão filiforme [18, 20, 22]. A influência da presença de partículas intermetálicas na corrosão filiforme deve-se à formação de células galvânicas locais através de diferenças de potencial entre as partículas intermetálicas e a matriz de alumínio. Além disso, na ausência da camada de óxido de alumínio, essas partículas podem agir como cátodos, acelerando a reação anódica de dissolução do alumínio na cabeça do filamento. A dissolução de alumínio dá-se preferencialmente em torno destas partículas [20], aumentando progressivamente até que elas se destaquem ou uma nova partícula seja alcançada pela frente do filamento, neste caso a dissolução de alumínio é reforçada e o filamento progride um pouco mais.

2.3 - Tratamentos superficiais para prevenção contra corrosão de alumínio e suas ligas

Os danos causados pela corrosão nas estruturas de alumínio, nomeadamente: redução da resistência mecânica, perda de brilho, escurecimento e formação de manchas e de picadas, são indesejáveis no domínio da sua aplicação em arquitetura, daí a necessidade de utilização de métodos de proteção contra à corrosão para preservar essas estruturas.

Um dos métodos mais utilizados na proteção das ligas metálicas contra a corrosão consiste na aplicação de revestimentos com propriedades anticorrosivas à sua superfície, como por exemplo revestimentos orgânicos (como por exemplo tintas) ou inorgânicos (como por exemplo anodização). Esses revestimentos formam uma barreira entre o metal e o meio corrosivo protegendo-o da corrosão na presença de agentes corrosivos [7, 18, 22-27].

De acordo com a literatura [1, 5, 22, 28, 29] os tratamentos de conversão química à base de cromatos, contendo compostos de crómio (VI), são bastante eficientes no combate à corrosão, pois os iões crómio, em contacto com a superfície da liga formam uma camada de óxido muito estável, que proporciona uma excelente proteção à liga de alumínio. Além disso tem como vantagem o facto de estes óxidos funcionarem como inibidores de corrosão, contribuindo para a prevenção da corrosão. Estes pré-tratamentos à base de cromatos contribuem também para a promoção da aderência dos revestimentos orgânicos à superfície do alumínio. No entanto, a utilização massiva dos compostos de crómio (VI) têm vindo a ser reduzida por razões ambientais, devido ao seu elevado grau de toxicidade e possíveis propriedades cancerígenas [5, 24-27, 30].

2.3.1 - Revestimentos híbridos de sol-gel

Nos últimos anos têm sido extensivamente estudadas diferentes alternativas aos pré-tratamentos à base de cromatos, entre os quais se destacam os revestimentos híbridos de sol-gel [1, 2, 4, 31]. O sucesso deste tipo de revestimentos deve-se ao facto de combinarem as propriedades dos revestimentos orgânicos como: hidrofobicidade e flexibilidade com as propriedades dos revestimentos inorgânicos como: resistência mecânica e dureza. Desta forma consegue-se, além de, um material com propriedades físico-químicas inerentes aos seus constituintes melhoradas; um material com novas propriedades resultante da combinação dos seus constituintes [2, 4-6, 22, 26, 31, 32, 34].

Para além dos revestimentos híbridos de sol-gel tem sido utilizado outros processos alternativos ao tratamento à base de cromatos, tais como: revestimento de conversão à base de cério, fluor-zirconatos, fluor-titanatos, silicatos, compostos de crómio (III) ou anodização, entre outros [20, 26].

Na síntese de revestimentos híbridos de sol-gel para a proteção anticorrosiva das ligas de alumínio são utilizados alcóxidos de metais como, titânio, zircónio ou alumínio; alcóxidos de silício e alcóxidos orgânicos de silício. Os alcóxidos orgânicos mais utilizados na síntese de revestimentos híbridos de sol-gel são os organo-silanos, pois são “amigos” do ambiente e muito eficientes na promoção da aderência entre revestimentos orgânicos e a superfície metálica [34]. Os revestimentos híbridos são geralmente preparados a partir de alcóxidos de silício juntamente com polímeros orgânicos ou a partir de organo-silanos do tipo $R'-Si(OR)_3$ onde R é um grupo metilo ou etilo, e R' um grupo orgânico funcional, responsável pelas propriedades específicas finais dos revestimentos híbridos como a hidrofobicidade, compatibilidade química com outros materiais orgânicos, etc. [31].

No desenvolvimento deste trabalho foram sintetizados revestimentos híbridos de sol-gel à base de um organo-silano (3-Glicidiloxi-propil-trimetox-silano (GPTMS)) e de um alcóxido de zircónio (Tetrapropóxido de zircónio (IV) (TPOZ)), utilizando o método sol-gel. A utilização deste processo na síntese dos revestimentos híbridos tem sido extensivamente descrito na literatura [3-6, 8, 22, 25-27, 31-35], onde a obtenção do revestimento híbrido ocorre através da formação de uma estrutura inorgânica densa de

ligações covalentes, fortemente reticulada e com ligações não só aos componentes orgânicos como também à superfície do metal, proporcionando resistência química e mecânica aos revestimentos.

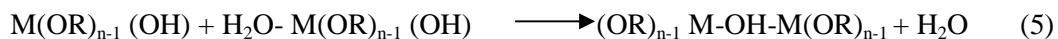
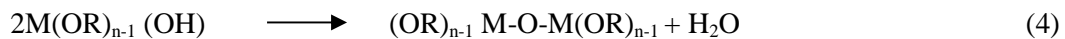
2.3.1 Síntese pelo método sol-gel

O método de sol-gel consiste genericamente na hidrólise e condensação de precursores, levando à formação de uma rede de óxido. Os precursores geralmente utilizados são: alcóxidos metálicos cuja a formula geral é $M(OR)_n$, onde M (metal) é o elemento estrutural da rede de óxido, sendo normalmente utilizados alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio ou zircônio e R corresponde ao ligando orgânico, tipicamente um grupo alquilo (C_nH_{2n+1}) [31, 34].

Na reação de hidrólise os grupos alcóxidos (-OR) são substituídos por grupos hidroxilo (-OH) como exemplifica a equação 3. Este processo repete-se sucessivamente até que ocorra a substituição de todos os grupos alcóxidos ligados ao metal.



Em seguida as espécies hidrolisadas sofrem reações de condensação originando um complexo polinuclear de M, constituído por uma rede metálica de ligações M-O. Esta reação pode ocorrer por oxalação onde duas espécies hidrolisadas do alcóxido metálico reagem e dão origem a ligações “OXO” M-O-M com a libertação de moléculas de água ou álcool como mostra a equação 4 (neste caso com a libertação de água), e por olação onde uma das espécies hidrolisadas encontra-se protonada, originando ligações M-OH-M (equação 5) [36].



O processo sol-gel é um processo complexo, dependente de diversas variáveis, como o tempo e temperatura da reação, a concentração dos reagentes, a natureza dos catalisadores, entre outros. A variação destes parâmetros é responsável pelas características finais do produto. Neste processo podem também usar-se aditivos

químicos, por exemplo: agentes estabilizantes e inibidores de corrosão, para otimizar o processo e obter materiais com melhores características. Desta forma é possível o controle sobre características como: o tamanho e forma de partículas, o volume e a distribuição de tamanho de poros, área superficial específica, etc. [31].

Tem sido reportado na literatura a síntese e aplicação deste tipo de revestimento com sucesso na proteção anticorrosiva de metais, referindo-se em especial a proteção do alumínio e suas ligas, mas também na proteção de outros metais como ligas de zinco, ligas de cobre, ligas de magnésio, aço inoxidável [3-6, 22, 31, 32, 34, 37]. Oliver e colaboradores [37] que sintetizaram revestimentos híbridos de sol-gel a partir de alcóxido orgânico de silício GPTMS e do alcóxido de zircônio TPOZ, propuseram que a estrutura dos revestimentos obtidos ilustrada na figura 5. Esta estrutura é constituída por uma rede inorgânica de sílica-zircônio com ligações Si-O-Si e Zr-O-Zr, que se forma por reação de condensação, e uma rede orgânica resultante da auto-polimerização do grupo orgânico epóxido do GPTMS. Além dessas ligações também reportaram a presença de ligações de Zr-O-C e Si-O-C, que resultam da reação entre os anéis de epóxido (entretanto abertos) e as espécies hidrolisadas Si-OH e Zr-OH, interligando as duas redes.

Quando os revestimentos híbridos de sol-gel são aplicados no substrato metálico, ocorre a formação de ligações de Van der Waals entre o revestimento e a liga metálica. Durante a fase da secagem essas ligações transformam-se em ligações covalentes estáveis [3, 34]. As ligações entre o revestimento e a camada de óxido do substrato metálico ocorrem preferencialmente com os alcóxidos hidrolisados, levando ao afastamento da componente orgânica mais para as camadas exteriores do revestimento e conseqüentemente o aumento da componente inorgânica junto ao substrato (figura 5) [37].

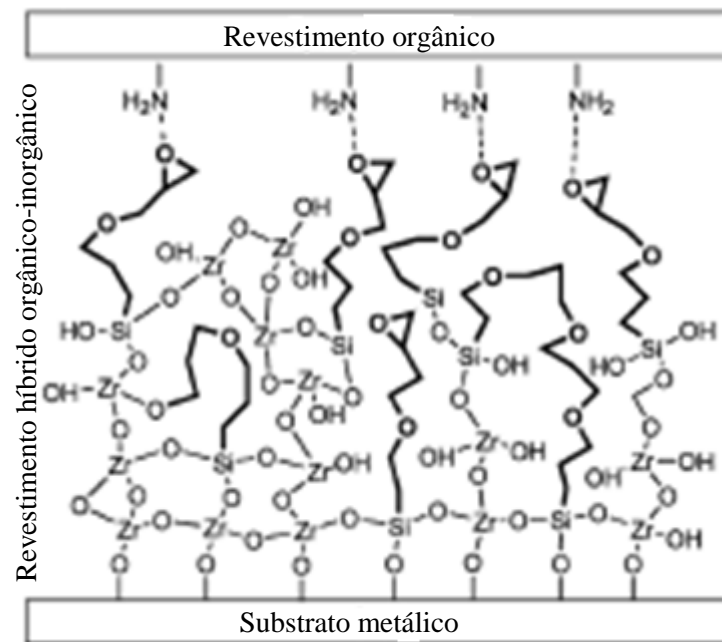
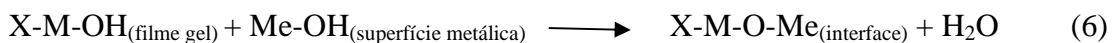


Figura 5 – Ilustração da estrutura de um revestimento híbrido obtido pelo processo sol-gel a partir dos precursores GPTMS e TPOZ [37]

Na equação 6 apresenta-se as reações químicas (reações de condensação) que ocorrem entre o revestimento híbrido de sol-gel, nomeadamente entre o hidrolisado do alcóxido (Si-OH, Zr-OH) e os grupos hidróxido de metais com camadas de óxidos hidratadas à superfície da liga. As ligações que formam através dessas reações de condensação são responsáveis pela aderência dos revestimentos híbridos de sol-gel ao substrato metálico [38].



Onde: M pode ser: Si, Zr, Ti; X pode ser: R', O; Me é o átomo do substrato metálico.

Contudo, apesar de possuírem um bom comportamento face à corrosão (por ação barreira), os revestimentos híbridos de sol-gel podem conter alguns defeitos e microporos formados durante o processo de deposição. Estes podem causar a redução da ação da barreira protetora. Através destes pode ocorrer penetração dos agentes corrosivos com mais facilidade [22]. A penetração desses agentes, além de provocarem

a corrosão também promovem a perda de aderência dos revestimentos ao metal, podendo até provocar o seu destacamento total.

Para minimizar ou superar este problema vários autores [6, 19, 11, 22, 35] têm estudado formas de promover a adesão na interface de modo a aumentar a resistência à corrosão dos metais. A procura das soluções mais promissoras passa pelo estudo da influência dos pré-tratamentos superficiais aplicados ao substrato metálico, que antecedem a deposição do revestimento, na adesão deste ao substrato metálico.

Pin, W., e colaboradores [11] estudaram o efeito dos pré-tratamentos superficiais na velocidade de deposição dos revestimentos sobre a liga de alumínio 2024-T3. Para isso efetuaram pré-tratamento químico à superfície metálico, nomeadamente, o ataque ácido com ácido nítrico. Verificaram que o ataque ácido aumentava a taxa de deposição do revestimento, em comparação com apenas a limpeza alcalina. Através da caracterização morfológica da superfície, por SEM, observaram que os revestimentos depositados sobre a liga com pré-tratamento ácido exibam menos defeitos em comparação com os revestimentos depositados sobre a liga com apenas limpeza alcalina.

Alvarez e colaboradores [35] avaliaram o efeito de três diferentes pré-tratamentos superficiais aplicados à liga de alumínio AA2024-T3 nas propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido, nomeadamente desengorduramento com acetona, desengorduramento alcalino seguido de ataque químico com o hidróxido de sódio seguido de ácido sulfúrico e polimento mecânico até ao aspeto espelhado. A caracterização morfológica, por SEM, da superfície da liga após os diferentes pré-tratamentos evidenciou a presença de partículas intermetálicas, independentemente do pré-tratamento aplicado, ainda, na liga com apenas desengorduramento, ranhuras e cavidades formados durante o processo de laminação. Nas ligas revestidas observaram-se também diferentes morfologias entre elas, a liga cuja superfície sofreu com ataque química apresentou mais rugosidade do que a superfície que sofreu o polimento, como resultado do ataque preferencial de compostos intermetálicos. Testaram a durabilidade do sistema estudado pelo ensaio de nevoeiro salino acelerado, e reportaram que nos primeiros dias exposição a liga revestido e com polimento mecânica exibiu picadas mais acentuadas e de maior dimensão, apenas a liga que tenha sido quimicamente tratada não desenvolveu picadas. Para tempos de exposição mais longos (21 dias) todas amostras

desenvolveram corrosão por picadas, em menor grau nas amostras só desengorduradas e em maior grau nas amostras polidas, tendo associado o pior comportamento destas à presença dos compostos intermetálicos (mais evidentes nestas amostras). Com base nos resultados obtidos concluíram que o tratamento da superfície metálico tem grande influência na resistência à corrosão do revestimento sol-gel.

2.4 – Métodos e técnicas de avaliação da corrosão

Na avaliação da corrosão podem usar-se várias técnicas, tais como: métodos microscópicos (óticos e eletrónicos), gravimétricos, espectroscópicos, eletroquímicos. Os métodos microscópicos permitem analisar a morfologia da superfície atacada e os espectroscópicos permitem identificar produtos de corrosão, o método gravimétrico permite quantificar o fenómeno de corrosão e determinar velocidades de corrosão. Os métodos eletroquímicos permitem avaliar o comportamento corrosivo das superfícies.

Neste trabalho, a corrosão das ligas de alumínio foi avaliada utilizando microscopia eletrónica de varrimento ao qual se encontrava acoplado a espectrometria de raios-X, em modo de dispersão de energias (SEM-EDS) e ainda por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

2.4.1 – Microscopia eletrónica de varrimento acoplada com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é normalmente utilizada na caracterização morfológica de materiais. Quando se encontra associada a um espectrómetro de raios X, é possível também estimar a composição elementar da superfície das amostras, com elevada rapidez [39]. A vantagem da utilização desta técnica deve-se: à possibilidade de observação das amostras de dimensões razoáveis, na ordem de alguns centímetros; à qualidade de informação obtida; à possibilidade de observar amostras com superfícies bastante irregulares e topografia complexa [39].

Na microscopia eletrónica de varrimento a amostra é bombardeada com um feixe eletrónico finamente focado, em sincronismo com o varrimento de um ecrã de

visualização, modulando o brilho em cada ponto pela intensidade de um sinal emitido pela amostra. Deste modo, verifica-se uma correspondência entre a imagem e a região observada da amostra. A natureza da informação obtida através da imagem depende do tipo de sinal registado e do detetor utilizado. Os modos de observação mais usuais são: o de eletrões secundários, que apresentam uma baixa energia (inferior a 50 eV) e são provenientes da superfície da amostra, onde as imagens se assemelham às imagens de inspeção visual direta, sugerindo uma interpretação intuitiva imediata; e o de eletrões retrodifundidos, que apresentam elevada energia. Neste caso, a interpretação das imagens obtidas requiere o conhecimento das características da amostra (como o nº atómico), visto que as imagens obtidas apresentam contraste dependente do número atómico dos elementos químicos presentes na amostra [39].

À microscopia eletrónica de varrimento é habitualmente acoplada a microanálise por raios-X por dispersão de energia (EDS), possibilitando associar a microanálise química à observação de superfície das amostras com alta resolução. O EDS é uma técnica de caracterização que fornece informação sobre a composição química elementar de uma dada amostra, embora de uma forma não quantitativa, baseada na análise do espectro de emissão local de raios X com energia característica.

2.4.2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que tem sido intensivamente utilizada pela comunidade científica na caracterização cinética e mecanística dos sistemas eletroquímicos. Isto deve-se ao facto de a impedância constituir a grandeza mais completa que se pode medir num sistema eletroquímico, visto que, se for medida ao longo de uma gama de frequências infinita, contém toda a informação que se pode obter sobre um sistema por meios puramente elétricos [40-42].

A EIS pode ser ainda considerada uma técnica de estado estacionário, permitindo estudar processos cujas constantes de tempo variam ao longo de várias ordens de grandezas. Devido a este facto (estado estacionário) cada medida é o resultado de uma média de valores, obtendo-se deste modo uma elevada precisão na análise. O crescente interesse das medições de impedância eletroquímica deve-se também ao facto de os

resultados obtidos poderem ser analisados utilizando o conceito de circuito elétrico equivalente, qualquer célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico. Uma interface eletrodo/eletrólito na qual ocorra uma determinada reação eletroquímica será análoga a um circuito elétrico formado por um conjunto de resistências, condensadores e indutores.

Nas últimas décadas as medidas de EIS ganharam notoriedade devido ao desenvolvimento tecnológico que trouxe uma maior facilidade na aquisição e tratamentos de dados experimentais. Além disso não é destrutiva e não perturba os processos envolvidos. Esta técnica pode ser aplicada em várias áreas como: eletrônica, baterias, corrosão, revestimentos, etc.

A EIS consiste na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo sob a forma de uma onda sinusoidal de potencial e na leitura da resposta de corrente resultante [41, 43].

Quando um sistema é percorrido por uma corrente alternada, é necessário considerar a impedância do sistema, Z , que será dada pela lei de Ohm:

$$Z = \frac{V}{I}$$

Onde: V é a diferença de potencial e I a intensidade de corrente. Quando é introduzida uma pequena perturbação sinusoidal ao potencial aplicado a um sistema $V = V_0 \text{ sen}(\omega t)$, este responderá com uma variação na intensidade de corrente, $I = I_0 \text{ sen}(\omega t + \Phi)$, em que V_0 é a amplitude de sinal, I_0 amplitude de sinal de corrente, ω é a frequência angular e Φ a diferença de fase entre os dois sinais. A impedância será dada por:

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen } \omega t}{\text{sen}(\omega t + \Phi)}$$

O valor da impedância varia com a frequência do sinal aplicado, isto é, a impedância de um sistema é determinada ao longo de uma gama de frequências, normalmente dentro do domínio 10^{-4} Hz – 10^5 Hz. Os resultados obtidos são geralmente apresentados num plano complexo designado por diagrama de Nyquist, onde se representa Z_{img} (nos

eixos dos yy representa-se $-Z_{img}$) em função de Z_{real} , como se pode observar na figura 6a.

A partir do diagrama de Nyquist podem obter-se diretamente parâmetros como resistências e capacidades, e obter ainda alguma informação mecânica. No entanto, neste tipo de gráfico não está implicitamente visível a variação de impedância com a frequência. Por exemplo, os dados obtidos às mais altas frequências localizam-se próximo da origem, e os dados referentes às baixas frequências localizam-se mais distantes.

Num sistema mais complexo, onde os valores da impedância se distribuem por várias ordens de grandeza, pode ser difícil identificar no diagrama de Nyquist todas as contribuições individuais para a impedância, tornando-se mais útil a sua representação em coordenadas polares, magnitude $\log |Z|$ e ângulo de fase Θ ($\Theta = -\Phi$) em função de $\log \omega$ (figura 6b). Esta representação, normalmente denominada por diagrama de Bode, permite identificar mais facilmente as várias contribuições do sistema e as frequências a que elas se manifestam sendo muito utilizado na representação dos resultados de EIS obtidos em estudos de corrosão em revestimentos híbridos [40-43].

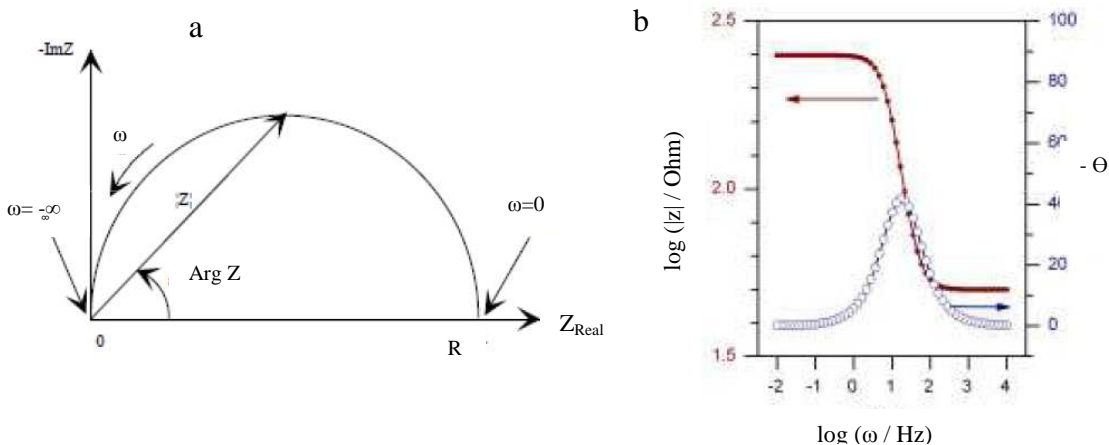


Figura 6 - Representação dos diagramas de Nyquist (a) (com a representação do vetor impedância) e diagrama de Bode (b) [43]

Os resultados de EIS são frequentemente interpretados através do ajuste numérico a circuitos elétricos equivalentes. Num circuito elétrico básico podem definir-se três elementos básicos: a resistência, o condensador e a bobina ou indutor. Este último elemento raramente é usado na modelação de células eletroquímicas, pelo que não será abordado.

Numa resistência verifica-se uma proporcionalidade direta entre a diferença de potencial aplicada e a corrente, pelo que a corrente de resposta à perturbação terá a mesma fase e frequência, com uma amplitude $I_0 = V_0/R$. A impedância vem dada por: $Z_R = R$. A representação desta impedância no plano complexo apresenta apenas a componente real, que corresponde a um ponto no eixo real, a uma distância R da origem. No diagrama de Bode a magnitude é uma linha horizontal independente da frequência e o ângulo de fase é constante e igual a zero, como se pode observar na figura 7 [41, 43].

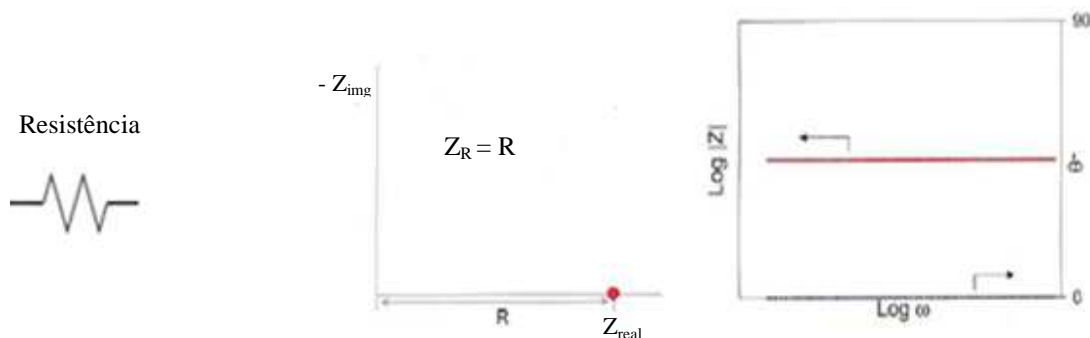


Figura 7 - Representação complexa da impedância de uma resistência e respetiva equação [43]

No caso de um condensador, a carga é diretamente proporcional à diferença de potencial entre as suas placas ($q = CV$), e a impedância é inversamente proporcional à frequência da perturbação, apresentando apenas a componente complexa. No diagrama de Nyquist obtêm-se pontos ao longo do eixo imaginário ($Z_{real} = 0$) e de ordenada inversamente proporcional à frequência [41, 43, 44]. No diagrama de Bode obtêm-se para a magnitude uma reta de declive -1 e para ângulo de fase, uma linha horizontal a 90° , (figura 8)

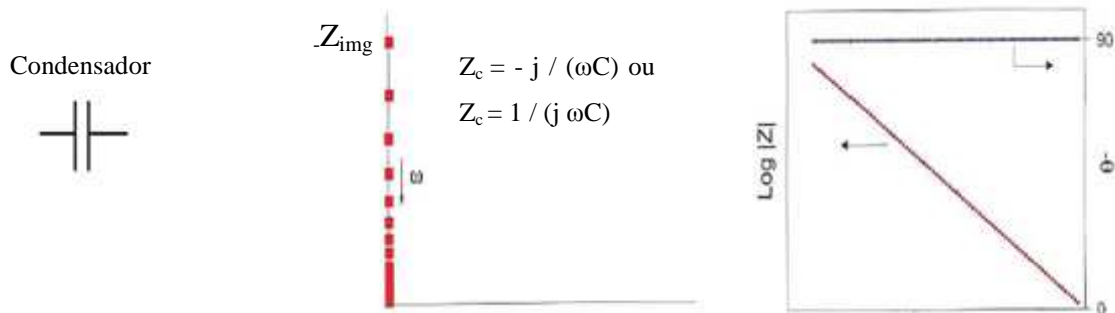


Figura 8 - Representação complexa da impedância de um condensador e respectivas equações [43]

Para um sistema eletroquímico básico, o circuito equivalente considera apenas a resistência à transferência de carga numa reação de corrosão. Este sistema é constituído pela resistência óhmica, R_{Ω} , normalmente representada pela resistência da solução eletrolítica, R_s , pelo condensador formado pela dupla camada devido à separação de carga nos dois lados da interface metal/eletrólito de capacidade C_{dl} , e pela resistência de transferência de carga R_{tc} envolvida na reação redox [41, 43, 44]. No diagrama de Nyquist a impedância é representada por um semicírculo de diâmetro R_{tc} , distanciando da origem R_0 , como se pode observar pela ilustração apresentada na figura 9.

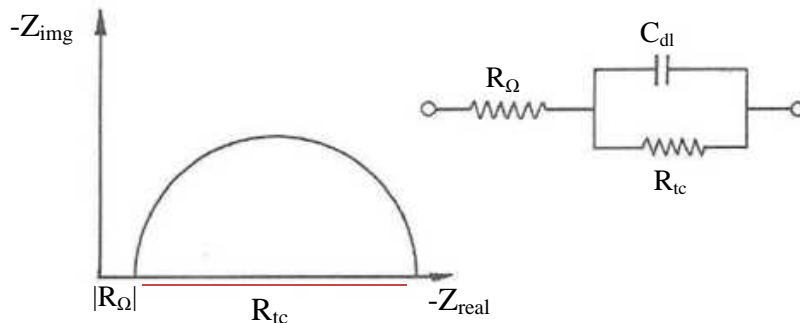


Figura 9 - Diagrama de Nyquist e o respetivo circuito equivalente para uma reação simples de corrosão [43]

O circuito equivalente inclui a combinação de resistências e capacidades. Neste caso simples, a impedância do sistema poderá ser caracterizada por três componentes:

Resistência ôhmica, R_{Ω} , (ou a resistência à solução R_s) que pode ser definida como o somatório da resistência do eletrólito, resistência dos fios elétricos e resistência interna dos elétrodos. Como geralmente as últimas são desprezáveis, o seu valor é igual à resistência do eletrólito.

Capacidade da dupla camada, C_{dl} , formada devido à separação das cargas nos dois lados da interface elétrodo/eletrólito; comporta-se como um condensador de placas paralelas, permitindo, através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de corrente de uma forma contínua.

Resistência de transferência de carga, R_{tc} traduz a componente reacional do sistema e pode ser definida como a resistência à adição ou à remoção de eletrões, podendo ser relacionada com a constante cinética.

Na prática são raros os casos que podem ser representados por circuito tão simples, por vezes o processo de corrosão não só é controlado pela transferência de carga (controlo cinético) como também pelo transporte de massa (difusão), constituindo uma

impedância adicional designada por impedância de Warburg (Z_w). A impedância complexa é descrita pelo circuito equivalente de Randles e no diagrama de Nyquist, a altas frequências, continua a aparecer o semicírculo correspondente ao processo de transferências de carga, enquanto que, nas baixas frequências passa a surgir uma linha reta com declive de 45° como se pode observar na figura 10.

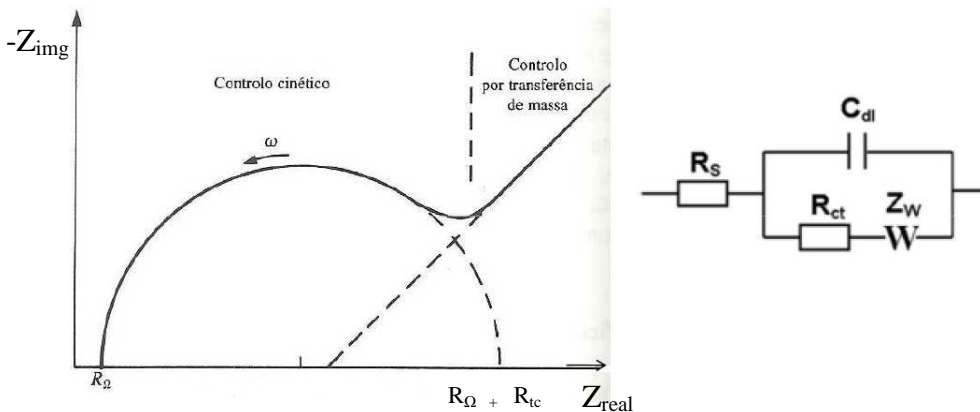


Figura 10 - Diagrama de Nyquist e o respetivo circuito equivalente para processo de corrosão com controlo de difusão [41].

Para sistemas eletroquímicos ainda mais complexos, como por exemplo o caso dos metais revestidos, são necessários circuitos equivalentes mais completos para modelar o seu comportamento à corrosão nos ensaios de impedância. Nestes casos, a impedância do sistema é caracterizada, para além dos parâmetros anteriormente referidos (resistência da solução, condensador e resistência de transferência de carga), pela capacidade e resistência correspondentes ao revestimento

Sendo que:

Capacidade do revestimento, C_r , determina a permeabilidade de água no revestimento e, quando um revestimento está seco a capacidade pode ser calculada a partir da seguinte expressão [45, 46]:

$$C_r = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Onde, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ_r é a constante dielétrica do revestimento, A é a área de exposição ao eletrólito (m^2) e d é a espessura do revestimento (m).

Quando o revestimento é exposto à solução eletrolítica e ocorre a penetração de água para o seu interior, as suas propriedades dielétricas sofrem alterações, o ϵ_r aumenta, visto que a constante dielétrica de um revestimento orgânico é de 4-8, enquanto que, para a água a 20 °C é de 80 [45], o que, conseqüentemente, altera a capacidade do revestimento (C_r). A penetração de uma pequena quantidade de água através do revestimento pode contribuir para uma grande alteração na capacidade do revestimento. Assim, as variações de capacidade do revestimento podem ser relacionadas com a absorção de água através do revestimento.

As variações na capacidade do revestimento ao longo do tempo de exposição podem ser detetadas por EIS, através da alteração da magnitude de impedância ($|z|$).

Uma vez que os sistemas eletroquímicos reais não apresentam um comportamento ideal, nos respetivos circuitos equivalentes é utilizado um elemento de fase constante (CPE) para representar a capacidade de um condensador não ideal. A impedância deste elemento é dada por: $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^n$, onde, ω é a frequência angular, n é uma constante com valores entre 0 e 1, e Q é um parâmetro com as unidades de $\Omega^{-2} \times m^{-2} S^n$, que é igual a capacidade (C) quando $n = 1$. Quando $n \neq 1$ a capacidade pode ser estimada pela equação: $C = Q(\omega_{max})^{n-1}$ [6, 47, 48].

O valor de Q é obtido através do ajuste dos dados de EIS, em que ω_{max} é a frequência para a qual $-Z_{img}$ atinge o valor máximo no diagrama de Nyquist. O comportamento não ideal dos sistemas eletroquímicos reais deve-se à heterogeneidade da superfície da liga, e também à rugosidade, porosidade ou variações de condutividade superficiais [18].

Através do ajuste matemático do circuito equivalente ao sistema eletroquímico constituído por um metal revestido em contacto com uma solução corrosiva é possível estimar valores de parâmetros como: a capacidade e a resistência do revestimento, capacidade e resistência da camada de óxido e a resistência de transferência de carga e,

desta forma, caracterizar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos ou a resistência à corrosão do substrato metálico [44].

Os componentes elétricos de um circuito equivalente, utilizado na modelação dos dados obtidos por EIS, são escolhidos com base nas características físico-químicas do sistema em estudo e na sua possível evolução ao longo do tempo.

No caso da liga de alumínio com revestimentos híbridos de sol-gel estudada neste trabalho, foram usados os circuitos equivalentes propostos por Zheludkevich e colaboradores [6] apresentados na figura 11, para modelar e interpretar os dados obtidos através de EIS ao longo da exposição dos provetes de liga de alumínio num meio eletrolítico contendo cloretos, por serem aqueles que melhor refletiam as várias contribuições individuais do sistemas como este estudo. Neste caso específico, por exemplo, há que considerar a resistência da camada de óxido intermédia formada entre o substrato metálico e o revestimento de sol-gel, para além de resistência do revestimento (figura 11). No entanto é possível encontrar na literatura outras propostas de circuitos equivalentes para o estudo do comportamento à corrosão das ligas de alumínio, mas muitos deles consideram apenas ligas de alumínio com uma camada de proteção, pelo que não foram utilizados neste trabalho [44, 45, 49].

Resistência do revestimento, R_{sg} , esta resistência é considerada como a resistência à penetração da solução eletrolítica contendo os agentes corrosivos, através dos poros e defeitos do revestimento e varia com o tempo de exposição à solução eletrolítica. Inicialmente o revestimento normalmente tem uma condutividade específica baixa, visto que se trata de um material polimérico e conseqüentemente apresenta uma resistência elevada, e que vai diminuindo com o aumento do tempo de exposição quando ocorre a entrada e progressão do eletrólito no revestimento. A resistência do revestimento, obtida através do ajuste dos dados de EIS, pode ser usada para avaliar a degradação das propriedades barreiras do revestimento.

Resistência da camada de óxido, R_{ox} , é a resistência à penetração do eletrólito contendo agentes corrosivos na camada de óxido existente entre a liga e o revestimento de sol-gel, e caracteriza a estabilidade da liga à corrosão. O efeito barreira desta camada é muito importante na proteção contra a corrosão das ligas de alumínio, visto que é a última camada que separa o eletrólito da liga; a entrada do eletrólito pode provocar a degradação desta camada provocando a corrosão da liga [47].

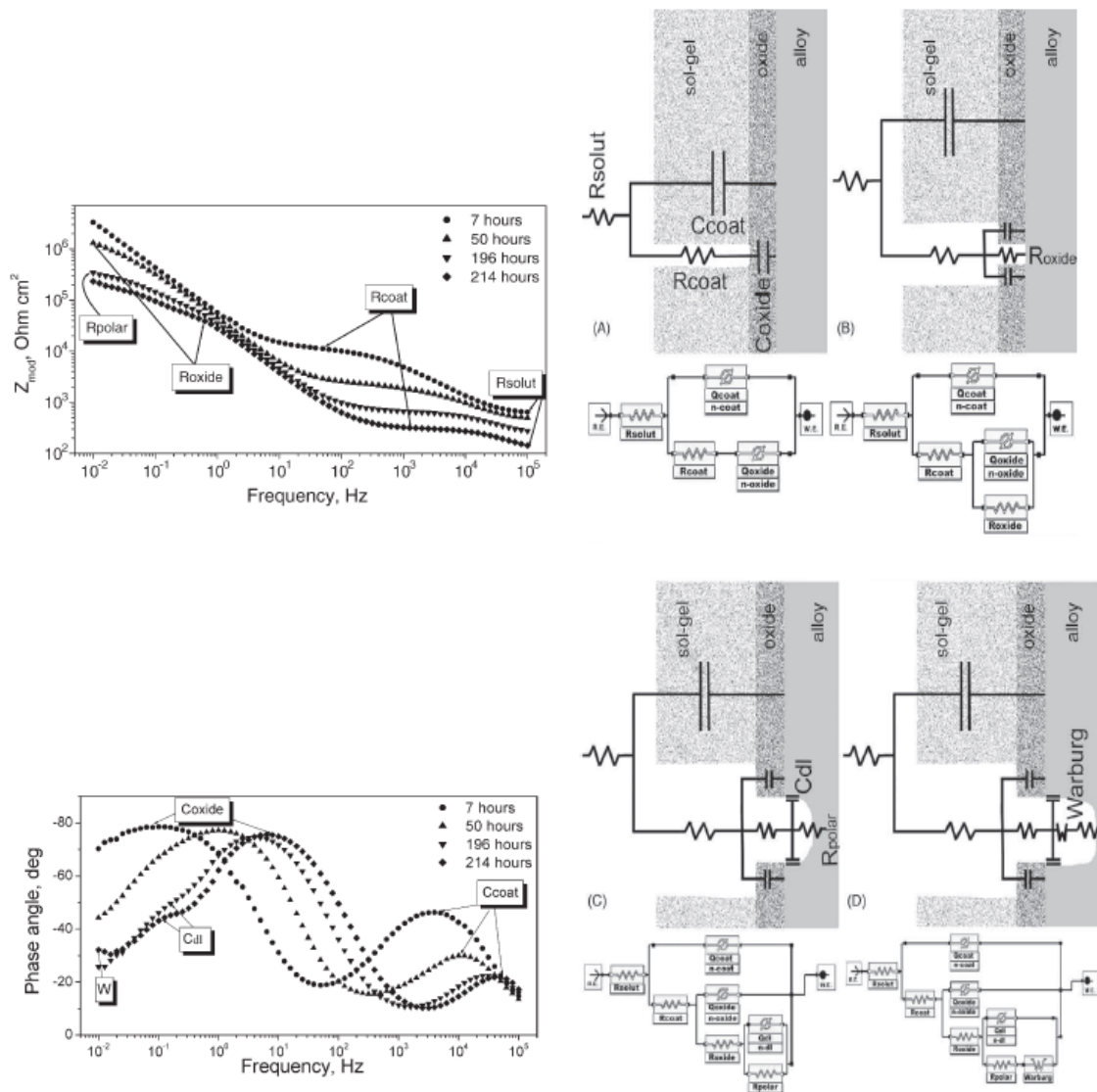


Figura 11 – Diagrama de Bode obtidos para um revestimento híbrido de sol-gel aplicado sobre uma liga de alumínio durante a exposição à uma solução de NaCl e os respectivos circuitos elétricos equivalentes propostos para sua modelação [6]

3 - Metodologia experimental

Neste capítulo faz-se uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais adotados na preparação dos provetes de alumínio e na síntese e aplicação do revestimento híbrido de sol-gel. São também mencionados os equipamentos utilizados e a metodologia seguida em todos os ensaios.

Os pré-tratamentos aplicados nos provetes da liga de alumínio tiveram como objetivo promover a aderência entre os revestimentos híbridos e a liga de alumínio (melhorando as propriedades da interface), visando melhorar a eficácia da ação anticorrosiva dos revestimentos.

De acordo com o objetivo proposto – estudo da influência dos pré-tratamentos superficiais no desempenho à corrosão do revestimento híbrido de sol-gel na proteção anticorrosiva das ligas de alumínio – o trabalho experimental foi desenvolvido em três fases. Na primeira fase fez-se a otimização das condições dos pré-tratamentos superficiais aplicados na liga de alumínio EN AW-6063, tendo por base os valores de perda de massa. Foi realizada a caracterização morfológica dos provetes da liga de alumínio pré-tratados por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e a caracterização química elementar por microanálise de raios-X por dispersão de energia. Na segunda fase, foram sintetizados e aplicados os revestimentos híbridos nos provetes de liga de alumínio após terem sido submetidos aos diferentes pré-tratamentos.

Na terceira fase fez-se a avaliação do comportamento anticorrosivo dos provetes de alumínio com os revestimentos híbridos de sol-gel, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Adicionalmente foi realizada a avaliação da resistência à corrosão dos provetes revestidos por ensaios de corrosão acelerada em atmosfera de nevoeiro salino neutro e de corrosão filiforme. Foi feita também a avaliação do revestimento quanto à sua aderência à liga de alumínio através do ensaio da quadrícula.

3.1 – Preparação dos provetes de liga de alumínio

Foram utilizados provetes da liga de alumínio EN AW- 6063, cuja composição nominal é apresentada na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química da liga de alumínio EN AW – 6063 [50]

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros	Al
Teor ¹ / %	0,2-0,6	0,35	0,10	0,10	0,45-0,9	0,10	0,10	0,10	0,15	Remanescente

¹ Os limites indicados são os máximos, exceto nos casos em que é indicado um intervalo.

Os provetes da liga de alumínio com dimensão 14cmx7cm foram lixados sucessivamente com lixas de carboneto de silício de granulometria 120, 220, 320 e 1000 (de designação FEPA P) (Struers) até à obtenção de uma superfície limpa e homogénea. De seguida foram submetidos a lavagem com água destilada e posteriormente com etanol. Os provetes de liga de alumínio foram cortados de acordo com a necessidade dos ensaios: para ensaios de otimização das condições de pré-tratamentos foram usados provetes com dimensões de 3,4 cm x 3,4cm e 3,4 cm x 1,7 cm. Para aplicação dos revestimentos híbridos de sol-gel após otimização das condições de pré-tratamentos foram usados provetes com dimensões de 3,5 cm x 7 cm.

3.2 – Pré-tratamentos aplicados à superfície dos provetes de liga de alumínio

Os pré-tratamentos efetuados têm como objetivo remover da superfície da liga de alumínio os resíduos de corte e outros contaminantes. Simultaneamente promovem um ligeiro ataque químico à superfície removendo alguns óxidos que se formam à superfície, como por exemplo o de magnésio [19, 24, 35]. Servem ainda para eliminar os compostos intermetálicos que podem tornar a liga mais suscetível à corrosão. Com estes tratamentos a superfície da liga fica mais homogénea, contribuindo para que a camada de óxido que se forma naturalmente à superfície da liga seja mais uniforme. Esta camada de óxido embora muito fina (espessura entre 1 nm a 2,3 nm) quando se encontra em ambientes húmidos cresce e forma uma camada externa hidratada,

promovendo a aderência entre o revestimento híbrido de sol-gel e a superfície metálica [2, 6, 19, 22].

Tendo por base a informação encontrada na literatura [6, 35, 45, 51] sobre o tipo de pré-tratamentos usualmente aplicados na preparação das superfícies metálicas para posterior aplicação dos revestimentos de sol-gel, e sobre requisitos industriais, para a marca de qualidade do tratamento de superfície do alumínio para a construção civil (QUALICOAT) [52], definiu-se o seguinte conjunto de pré-tratamentos a efetuar na liga de alumínio:

- A) - Só desengorduramento com solvente orgânico (para efeito de comparação)
- B) - Ataque ácido com HNO_3 20 % à temperatura ambiente e a 45 °C
- C) - Ataque básico com NaOH 0,05 M à temperatura ambiente seguido do ataque ácido com HNO_3 20 % a 45 °C
- D) - Ataque ácido com HNO_3 20 % à temperatura ambiente seguido do crescimento de óxido
- E) - Ataque ácido com HNO_3 20 % à temperatura ambiente seguido da anodização

As condições experimentais de realização dos diferentes pré-tratamentos (temperatura, concentração e tempo de imersão) foram parcialmente retiradas da literatura [6, 45, 51], tendo sido necessário, no caso dos ataques químicos proceder à sua otimização em laboratório, visando obter um grau total de ataque superficial de pelo menos 2,0 g/m², sendo o ataque básico responsável por um grau de ataque de pelo menos 0,5 g/m². Este é o valor recomendado pela QUALICOAT para garantir uma maior resistência à corrosão das ligas de alumínio lacadas em ambiente marinho.

A introdução dos passos adicionais de crescimento de óxido (D) e de anodização (E) teve como objetivo aumentar a camada natural de óxido superficial da liga de alumínio.

Antes da aplicação dos pré-tratamentos, tanto na fase da otimização como na fase de aplicação destes (após otimização das condições), os provetes de liga de alumínio foram submetidos a um processo de limpeza que consistiu primeiramente no seu desengorduramento com etanol, para remover os resíduos de cortes e outros contaminantes, seguido do seu desengorduramento alcalino numa solução aquosa,

contendo 50 g/L de p3 Almeco 18C (Henkel), durante 10 minutos a 60 °C e posteriormente lavados com água destilada.

É de salientar que todos os pré-tratamentos foram efetuados em triplicado com exceção do pré-tratamento F, que foi efetuado em grupos de seis provetes. O valor de perda de massa apresentados (tabelas 4 e 5) são a média dos diferentes provetes tratados.

3.2.1 - Otimização dos pré-tratamentos

3.2.1.1 - Otimização das condições do ataque ácido

Com este ataque pretendeu-se obter uma taxa de dissolução de, pelo menos 2,0 g/m². Para atingir este objetivo estudou-se, por ensaios de perda de massa, a influência da temperatura, tempo de imersão e da concentração da solução ácida no grau de ataque.

Partindo do procedimento descrito por Zheludhevich e colaboradores [6] os provetes de liga de alumínio, após lixagem e desengorduramento com acetona, foram imersos numa solução aquosa alcalina durante 10 minutos a 60 °C (desengorduramento alcalino), e em seguida foram colocados numa solução de ácido nítrico 20 % m/m durante 15 minutos à temperatura ambiente. A otimização das condições deste ataque consistiu na alteração dos parâmetros: concentração do ácido, temperatura do ensaio e tempo de imersão de modo a atingir as 2 g/m² de perda de massa.

3.2.1.2 - Procedimento utilizado na otimização do ataque ácido

Os provetes de liga de alumínio, previamente limpos (desengorduramento), foram imersos numa solução de HNO₃ com diferentes condições de concentração, tempo de imersão e temperatura (tabela 4), começando com concentração de 20% m/m, 15 minutos de imersão e à temperatura ambiente (temperatura da sala entre 18 °C e 22 °C, consoante os dias), (ensaio A da tabela 4). Após a imersão no banho ácido, os provetes foram lavados com água destilada e secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos, posteriormente foram arrefecidos no exsiccador durante 15 minutos. Os provetes foram pesados, usando uma balança Mettler, antes e após o ataque ácido, de modo a registar-se a diferença de massa resultante.

Os resultados obtidos, resultantes da avaliação das diferentes condições do ataque químico apresentam-se na tabela 4.

Tabela 4 - Condições do ataque ácido, com HNO₃, dos provetes da liga de alumínio EN AW- 6063 e as respetivas perdas de massa

Ensaio	tempo de imersão (minutos)	Concentração de HNO ₃ (% m/m)	Temperatura (°C)	Perda de massa (g/m ²)
A	15	20	t.a.*	0,2
B	15	65	t.a.*	8,0
C	15	20	60	4,2
D	30	20	t.a.*	0,58
E	10	20	45	2,9
F	5	20	45	1,96

*Temperatura ambiente

Com base nos resultados apresentados na tabela 4 conclui-se que as condições que satisfazem a grau de ataque pretendido são as do ensaio F: imersão em HNO₃ 20 % m/m, durante 5 minutos a 45 °C.

3.2.1.3 - Otimização das condições do ataque básico

Com este ataque pretende-se obter uma taxa de dissolução de, pelo menos, 0,5 g/m² (valor recomendado pela QUALICOAT). Para atingir este objetivo estudou-se, por ensaios de perda de massa, a influência da temperatura, tempo de imersão e de concentração da solução de NaOH no grau de perda de massa.

Partindo dos procedimentos descritos na literatura [21, 45, 51], os provetes de liga de alumínio, após a lixagem e desengorduramento, foram imersos numa solução de NaOH 1,25 M a 60 ° C durante 10 a 20 minutos, de seguida procedeu-se à alteração dos parâmetros como a concentração da solução básica, a temperatura e o tempo de imersão, de modo a atingir uma perda de massa de pelo menos 0,5 g/m².

3.2.1.4 - Procedimento efetuado na otimização do ataque básico

Os provetes de liga de alumínio, anteriormente limpos, foram imersos numa solução de NaOH, com diferentes condições de concentração, temperatura e tempo de imersão (tabela 5). Começando com a concentração de 1,25 M à 60 °C, seguidamente os provetes foram lavados com água destilada e secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos. Tal como sucedeu no ataque ácido os provetes foram pesados, usando uma balança Mettler, antes e após o ataque básico, de modo a registar-se a perda de massa.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5, de forma a poder retirar-se conclusões sobre as condições do ataque mais adequadas.

Tabela 5 - Condições do ataque básico com NaOH aos provetes da liga de alumínio EN AW- 6063 e as respetivas perdas de massa

Ensaio	tempo de imersão (minutos)	Concentração de NaOH (M)	Temperatura (°C)	Perda de massa (g/m ²)
A	10	1,25	60	13,64
B	5	0,5	60	4,09
C	5	0,3	t.a.*	2,30
D	5	0,1	t.a.*	1,7
E	5	0,05	t.a.*	0,61

*Temperatura ambiente

Com base nos resultados apresentados na tabela 5 conclui-se que as condições mais adequadas para satisfação do grau de ataque pretendido são as do ensaio E: imersão em NaOH 0,05 M, durante 5 minutos à temperatura ambiente.

3.2.2 – Aplicação dos pré-tratamentos superficiais

Após otimização das condições dos ensaios de pré-tratamentos por ataque químico, foram aplicados cinco tipos de pré-tratamentos à liga de alumínio EN AW-6063. O desengorduramento com etanol foi aplicado apenas para efeito de controle.

Em seguida apresenta-se uma descrição detalhada dos diferentes pré-tratamentos aplicados à liga de alumínio.

Pré-tratamento A - *Desengorduramento com etanol*

Os provetes foram desengordurados com etanol, lavados com água destilada e secos na estufa a 60 ° C durante 15 minutos.

Pré-tratamento B - *Ataque ácido com HNO₃ 20 %, m/m, à temperatura ambiente, durante 15 minutos*

Após a limpeza (*citado no ponto 3.2*), os provetes de liga de alumínio foram imersos numa solução de HNO₃ 20 % m/m durante 15 minutos à temperatura ambiente, lavados de seguida com água destilada e secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos.

Pré-tratamento C - *Ataque ácido com HNO₃ 20 % m/m à 45 ° C durante 5 minutos*

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no pré-tratamento B, mas neste caso, a imersão em solução ácida foi realizada a uma temperatura de 45 °C e durante 5 minutos.

Pré-tratamento D – *Ataque básico com NaOH 0,05 M à temperatura ambiente, durante 5 minutos seguido da imersão em solução HNO₃ a 45 °C, 5 minutos*

Após a limpeza, os provetes de liga de alumínio foram imersos numa solução de NaOH 0,05 M durante 5 minutos a temperatura ambiente, lavados de seguida com água destilada e secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos. Após arrefecimento no exsiccador

durante 15 minutos, foram imersos numa solução de HNO_3 20 % m/m à 45 °C durante 5 minutos, lavados de seguida com água destilada e secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos.

Pré-tratamento E – Ataque ácido seguido do crescimento de óxido

Os provetes após sofrerem o pré-tratamento B foram colocados em água à temperatura de ebulição durante 30 min, de forma a provocar o crescimento do óxido natural. O tempo de imersão foi retirado da literatura [7]. Os provetes foram secos na estufa a 60 °C durante 15 minutos e guardados.

Pré-tratamento F – Ataque ácido seguido da anodização

Após aplicação do pré-tratamento B os provetes foram anodizados numa solução de ácido sulfúrico 200 g/L contendo 10 g/L de alumínio (este último adicionado em forma de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$). As condições de anodização (apresentadas no anexo (anexo 7.1)) foram escolhidas de modo a obter uma camada de óxido de espessura entre 3 a 5 μm , valor recomendado pela QUALICOAT para o pré-tratamento de ligas de alumínio. Após a anodização, os provetes foram lavados cuidadosamente com água destilada e secos com papel. Em seguida mediu-se a espessura da camada de óxido pelo método das correntes de Foucault (NP EN ISO 2360) [52], um ensaio não destrutivo. Utilizou-se o aparelho medidor de espessuras da marca ELCOMETER, modelo A300 NP-3.

Na tabela 6 apresentam-se as espessuras médias (uma média de cinco leituras individuais em cada ponto num total de 5 pontos por provete) de cada provete anodizado.

Tabela 6 - Espessuras médias dos provetes da liga de alumínio anodizados

Provetes	1	2	3	4	5	6
Espessura (μm)	5	4,7	6,6	5,1	4,9	4,8

No fim da anodização fez-se a determinação do teor de alumínio dissolvido no banho para confirmar se este se encontrava de acordo com as diretivas da QUALANOD. O procedimento utilizado para o efeito apresenta-se no anexo 7.2.

3.3 - Caracterização físico-química dos provetes de liga de alumínio após aplicação dos pré-tratamentos

A caracterização química e morfológica da superfície dos provetes da liga de alumínio após aplicação dos pré-tratamentos, foi realizada usando um microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM-6400 ao qual se encontra acoplado um microanalisador de raios-X por dispersão de energias OXFORD INCA X-SIGHT. As observações e microanálise (SEM-EDS) realizadas foram executadas diretamente sobre a superfície dos provetes pré-tratados. No caso dos provetes anodizados, de modo a tornar a superfície condutora, estes foram previamente recobertos com uma camada de ouro.

3.4 - Síntese e aplicação dos revestimentos híbridos sol-gel

3.4.1 - Reagentes utilizados

Na tabela 7 apresentam-se as fórmulas químicas e a pureza dos reagentes e solventes utilizados na síntese sol-gel. Todos os reagentes foram adquiridos à Sigma-Aldrich Química, S.A.

Tabela 7 - Reagentes usados na síntese dos revestimentos híbridos de sol-gel

Sigla	Designação	Fórmula química	Pureza
GPTMS	(3-glicidiloxipropil)trimetoxi-silano	$C_9H_{20}O_5Si$	98 %
TPOZ	tetrapropóxido de zircónio	$C_{12}H_{28}O_4Zr$	70% em propanol
Etacac	acetoacetato de etilo	$C_6H_{10}O_3$	98%
POH	2-propanol	C_3H_8O	99,5%
HNO ₃	ácido nítrico 0,1M	HNO ₃	

3.4.2 - Procedimento da síntese e da deposição dos revestimentos híbridos de sol-gel

A síntese dos revestimentos híbridos de sol-gel foi realizada com base no procedimento descrito por Zheludkevich e colaboradores [6], usando as condições reacionais e o processo de cura otimizados por R. Fontinha [19].

O processo de síntese dos revestimentos híbridos de sol-gel inicia-se com a formação, em separado, de uma solução de organosiloxano (sol 1) e de uma solução proveniente do alcóxido de zircónio (sol 2). A primeira é obtida pela hidrólise do alcóxido de silício GPTMS em POH adicionado na proporção de 1:1, após a adição de água acidificada com ácido nítrico e agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente. A segunda resulta da adição da água acidificada com ácido nítrico a uma solução contendo o precursor TPOZ previamente estabilizado em Etacac, na proporção de 1:1. Seguidamente o sol 2 foi adicionado gota-a-gota ao sol 1 e o sol resultante foi agitado durante uma hora e envelhecido à temperatura ambiente por mais uma hora, antes da aplicação nos provetes de alumínio.

Antes da aplicação dos revestimentos híbridos, os provetes de liga de alumínio com diferentes pré-tratamentos foram, guardados no exsiccador durante uma semana. A deposição dos revestimentos híbridos de sol-gel sobre os provetes pré-tratados foi, como se pode observar na figura 12, realizada pelo processo de imersão (dip-coating). Após a imersão dos provetes de alumínio no sol híbrido durante 100 s (tempo de residência), a emersão foi efetuada a uma velocidade controlada de 18 cm/min. Para o efeito utilizou-se o equipamento “dip-coater” model DC-mono da NIMA technology, Ltd.



Figura 12 – Fotografias ilustrativas da fase da deposição dos revestimentos híbridos de sol-gel nos provetes de liga de alumínio

Após a deposição dos revestimentos híbridos, os provetes de liga de alumínio foram secos ao ar durante uma hora. Seguidamente foram submetidos a um processo de cura numa estufa a 130 °C durante uma hora, permitindo a evaporação dos solventes e o completar das reações de condensação inorgânica e de polimerização da componente orgânica.

3.5 - Caracterização eletroquímica dos provetes da liga de alumínio após modificação com revestimentos híbridos de sol-gel

3.5.1 - Propriedades eletroquímicas

Foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para avaliar o comportamento anticorrosivo dos provetes de liga EN AW-6063 após aplicação dos revestimentos híbridos (provetes revestidos). Esta técnica tem sido amplamente utilizada no estudo do comportamento deste tipo de revestimentos, como exemplificam os trabalhos de Zheludkevich e colaboradores [6] e outros [22, 45, 49, 53].

Os ensaios de EIS foram realizados com o potenciostato Gamry REF600-06704 usando uma solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias. As medidas foram realizadas aplicando uma perturbação sinusoidal de 10 mV ao potencial de circuito aberto (OCP), numa gama de frequência de 100 kHz a 5 mHz, registrando-se 7 pontos por década.

Experimentalmente foi utilizada uma célula eletroquímica composta por três eléctrodos (referência, trabalho e contra eléctrodo) como é ilustrado na figura 13. Como eléctrodo de referência utilizou-se um eléctrodo saturado de calomelano (SCE) tipo XR300 (Radiometer Analytical), como eléctrodo de trabalho foi utilizado um provete de liga de alumínio e como contra-eléctrodo, fio de platina de diâmetro 1mm com 99,95 % de pureza e cerca de 6,4 cm de comprimento. A área dos provetes revestidos exposta à solução eletrolítica (área de trabalho) foi cerca de 1,348 cm². Todas as medições foram efetuadas dentro de uma gaiola de Faraday. Para cada tipo de pré-tratamento os ensaios de EIS foram realizados em quatro réplicas, exceto para os provetes com os pré-tratamentos A e B para os quais foram apenas realizadas em duas réplicas.

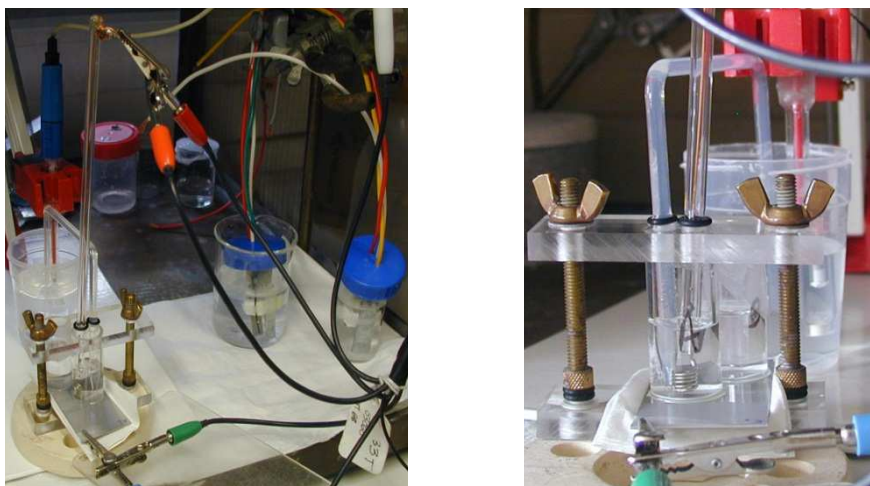


Figura 13 - Montagem e pormenor da célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância

3.5.2 - Comportamento à corrosão

A influência dos pré-tratamentos superficiais no desempenho à corrosão dos provetes de liga de alumínio protegidos com o revestimento híbrido de sol-gel foi avaliada através de ensaios de corrosão acelerada em atmosfera de nevoeiro salino neutro e de corrosão filiforme realizadas de acordo com as normas e requisitos de qualidade exigidos para a aplicação destes produtos na construção civil [52].

3.5.2.1 – Ensaio para avaliação do comportamento dos provetes revestidos à corrosão em Nevoeiro Salino Neutro (NSS)

Os ensaios em atmosfera de nevoeiro salino neutro foram realizadas na câmara de nevoeiro salino ARALAB, modelo NS500, de acordo com a norma ISO 9227 [54]. Os provetes de liga de alumínio foram expostos a uma solução nebulizada de NaCl (50 g/L \pm 5 g/L), com pH compreendido entre 6,5 e 7,2 e uma temperatura de 35 °C \pm 2 °C. A duração inicialmente prevista para este ensaio foi de 1000 horas. Por motivos alheios a este trabalho apenas foi possível realizá-lo durante 384 horas.

3.5.2.2 - Ensaio para avaliação de comportamento dos provetes revestidos à corrosão filiforme

A avaliação do desenvolvimento da corrosão filiforme nos provetes revestidos foi realizada de acordo com a norma ISO 4623-2 [55] com uma modificação indicada nas especificações de QUALICOAT [52]; que envolve a deposição no interior das incisões de gotas de uma solução de ácido clorídrico com uma concentração de 38% e densidade de $1,18 \text{ g/cm}^{-3}$, de forma a provocar o início da corrosão

Os provetes revestidos ensaiados sofreram incisões até à superfície metálica de 3 cm de comprimento na vertical e 3,2 cm na horizontal. De seguida foram expostos à ação do ácido clorídrico, para promover a iniciação da corrosão. A solução de ácido clorídrico foi colocada no interior das incisões, e retirada cuidadosamente após um minuto de residência. Após uma hora de repouso a $23 \text{ }^\circ\text{C}$, os provetes foram colocados dentro de uma câmara condicionada de temperatura e humidade ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 82%) da ARALAB, modelo Fitoclima 700 EDTU, onde permaneceram durante 1000 horas.

3.6 - Ensaio de aderência dos revestimentos híbridos de sol-gel

O ensaio de aderência foi efetuado com o objetivo de verificar a eficácia da adesão do revestimento híbrido de sol-gel à liga de alumínio e estudar a influência dos diferentes pré-tratamentos aplicados nestas características. O ensaio foi realizado de acordo com a norma EN ISO 2409 [56]. Os provetes foram cortados com o auxílio de um x-ato tendo o cuidado de fazer força suficiente de modo a atingir a superfície da liga. Os cortes foram efetuados de modo a formar quadrados de $1 \times 1 \text{ mm}$ (figura 14). Colocou-se uma fita adesiva adequada sobre toda a área cortada, tendo a atenção de a fita ficar bem fixa e homogénea de modo a manter um bom contacto como revestimento. Em seguida a fita foi retirada num único movimento. O grau de aderência é avaliado em função da área de descolamento do revestimento [56].

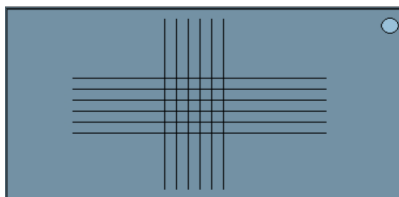


Figura 14 - Aspeto visual do provete de liga de alumínio antes do ensaio de aderência.

4 - Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais obtidos durante a caracterização dos provetes de liga de alumínio, no diz respeito à sua estrutura, morfologia e composição química. Apresentam-se também os resultados da avaliação do comportamento anticorrosivo do revestimento híbrido de sol-gel aplicado nos provetes de liga de alumínio (previamente submetido a diferentes pré-tratamentos superficiais) recorrendo as técnicas de caracterização eletroquímicas.

4.1 - Caracterização físico-química dos provetes da liga de alumínio EN AW-6063 após realização dos pré-tratamentos

A caracterização morfológica dos provetes foi realizada usando a técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada com um sistema de microanálise por EDS. Esta técnica permite-nos obter informações relevantes sobre o efeito dos pré-tratamentos na superfície da liga de alumínio, para a melhor compreensão do comportamento das ligas à corrosão.

Nas figuras 15 e 16 apresentam-se micrografias obtidas por SEM e os respetivos espectros de EDS da superfície da liga do alumínio EN AW- 6063 de provetes em que foram realizados os pré-tratamentos: (A) – desengorduramento com etanol; (C) – ataque ácido à 45 °C; (D) – ataque básico seguido do ataque ácido; (E) – ataque ácido seguido do crescimento de óxido; (F) – ataque ácido seguido da anodização.

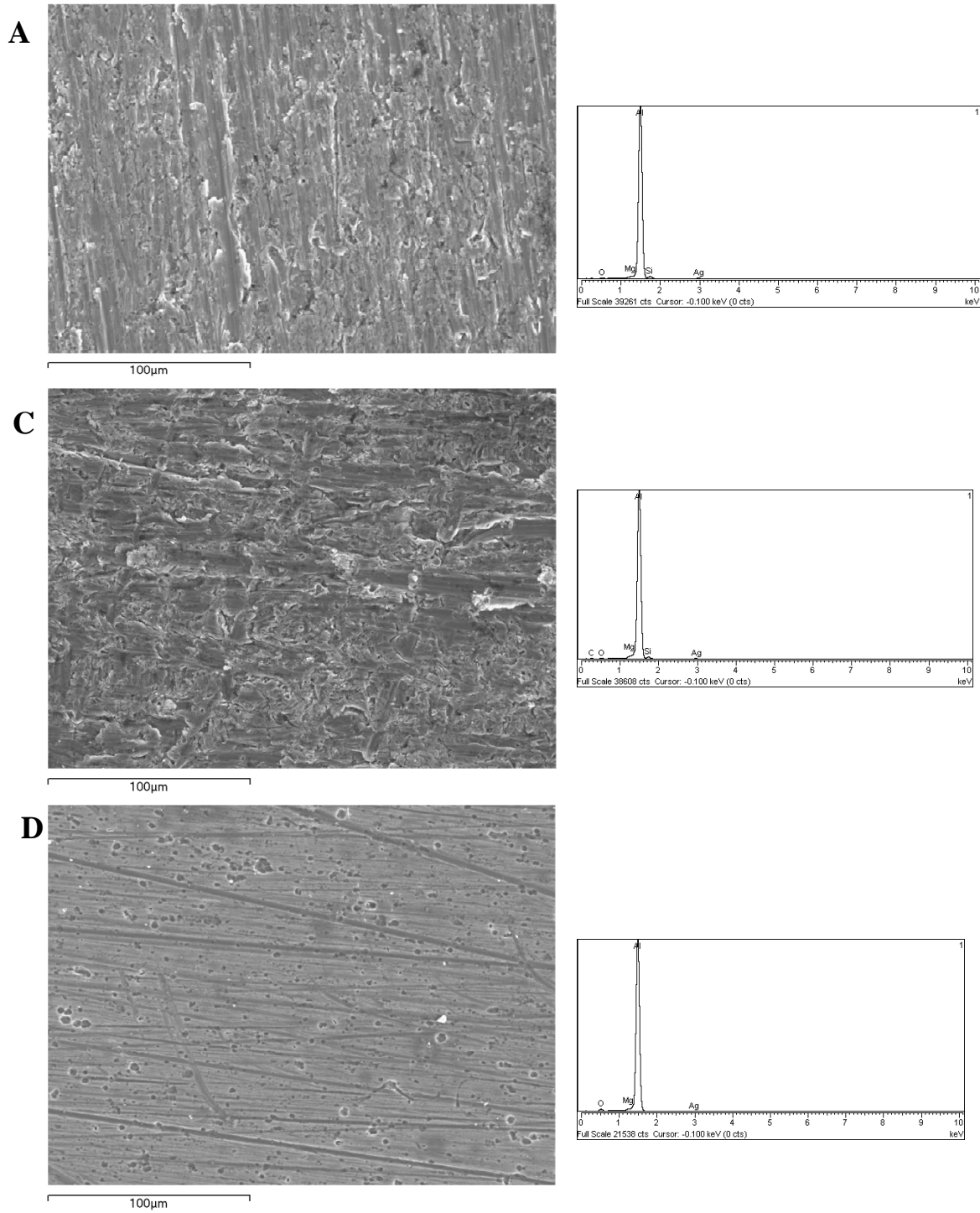


Figura 15 - Aspectos micrográficos da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após aplicação do desgorduramento com etanol (A), do ataque ácido à 45 °C (C) e do ataque básico seguido do ataque ácido (D), observados por SEM e os respectivos espectros de EDS

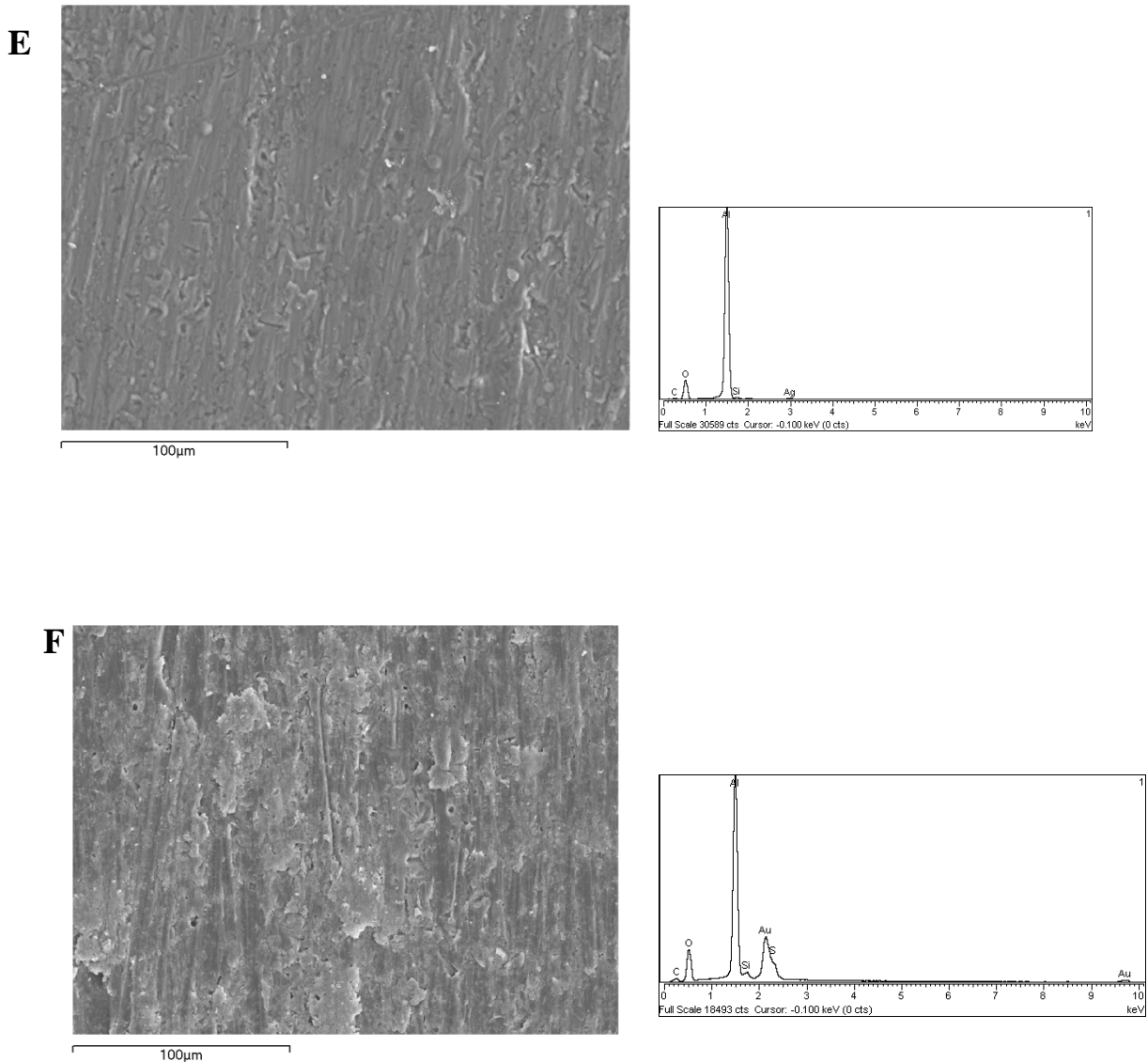


Figura 16 - Aspectos micrográficos da superfície da liga de alumínio EN AW-6063 após aplicação do ataque ácido seguido do crescimento de óxido (E) e ataque ácido seguido da anodização (F), observados por SEM e respectivos espectros EDS obtidos da superfície observada

Estudos publicados mostram que os pré-tratamentos aplicados na liga de alumínio provocam diferentes alterações na morfologia da superfície da liga [6, 11, 24, 35]. Ao comparar as micrografias obtidas do provete sujeito apenas a desgorduramento com etanol (figura 15-A), com as micrografias obtidas do provete da liga de alumínio sujeito

a ataque ácido (figura 15-C), nesta última é possível observar-se a presença de uma camada de óxido na superfície similar ao do provete só desengordurado.

Por sua vez a micrografia obtida no provete sujeito ao pré-tratamento D (figura 15-D) mostram que este apresenta uma superfície mais lisa e visivelmente mais atacada do que a anterior. A superfície do provete com pré-tratamento E (figura 16-E) mostra que a camada de óxido formado está distribuída de um modo muito uniforme em toda a superfície analisada e tem características morfológicas semelhantes à camada de óxido formado naturalmente, mas é mais homogênea.

Na micrografia apresentada na figura 16-F (provete anodizado) é possível observar-se que a camada de óxido formada pela anodização é mais porosa e menos homogênea do que o óxido formado por imersão em água em ebulição (figura 16-E). A análise do espectro de EDS obtido da micrografia do provete anodizado indica-nos que, para além dos elementos característicos do metal base (como por exemplo Si) e dos seus óxidos, existe enxofre (S) na sua composição química, derivado do ácido sulfúrico existente na solução de anodização (a presença do elemento ouro (Au) resulta do seu recobrimento com uma película deste metal necessária para observação por SEM)

Através da análise dos espectros obtidos por EDS nas zonas das micrografias de todos os provetes de liga de alumínio com diferentes pré-tratamentos, é possível confirmar a existência de alguns elementos característicos da liga EN AW-6063 (Si, Mg, Al, O.).

4.2 - Caracterização eletroquímica dos diferentes provetes da liga de alumínio EN AW-6063 revestidos

4.2.1 - Avaliação das propriedades eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A evolução do comportamento à corrosão dos provetes da liga de alumínio EN AW-6063 com diferentes pré-tratamentos e com os revestimentos híbridos de sol-gel aplicados, foi avaliada por impedância eletroquímica durante 28 dias, em contacto com uma solução de NaCl 0,5 M. Os resultados obtidos após diferentes tempos de imersão (1 hora, 1, 3, 8, 15 e 28 dias) são apresentados na forma de diagrama de Bode nas figuras 18 à 22.

Nos 50 segundos que antecederam a monitorização dos ensaios de EIS foram medidos os potenciais em circuito aberto (OCP) dos diferentes provetes de liga de alumínio. A evolução do potencial é da extrema utilidade na avaliação da resistência à corrosão das ligas de alumínio, especialmente por permitir a deteção de fenómenos de passivação das ligas.

A figura 17 apresenta os valores do OCP para os provetes de liga de alumínio com os diferentes pré-tratamentos revestidos. Os pontos indicados correspondem à última medida de potencial antes do ensaio de EIS. A identificação de cada provete na legenda é feita usando as letras correspondentes ao pré-tratamento a que foram submetidas.

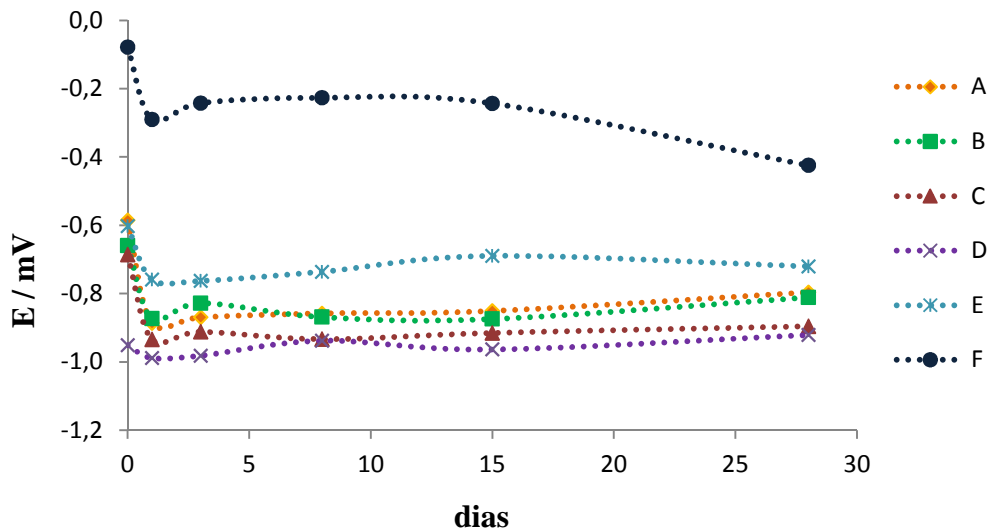


Figura 17 – Potencial médio registado ao longo do tempo de imersão numa solução de NaCl 0,5 M dos provetes de liga de alumínio sujeitos aos diferentes pré-tratamentos e com revestimento de sol-gel

Na análise do gráfico apresentado na figura 17 é visível que logo nas primeiras 24 horas de imersão se verificou uma queda de potencial para todos os provetes de liga de alumínio. Este facto é indicativo da ocorrência de corrosão por picada (tipo de corrosão característica deste metal). Após três dias de imersão observa-se um ligeiro aumento do potencial OCP para todos os provetes, e entre os 3 a 15 dias de imersão ocorre uma oscilação no potencial. A partir de 15 dias de imersão, o potencial tende a estabilizar para todos os provetes de liga de alumínio. A estabilização do potencial pode ser devida à passivação da liga com a formação de produtos de corrosão à superfície da liga, que dificulta a penetração dos agentes de corrosão.

Comparando a evolução do potencial com o tempo de imersão do provete com o pré-tratamento A (desengorduramento com etanol) com a dos restantes, observa-se que

o provete com o pré-tratamento B (ataque ácido à temperatura ambiente) teve uma evolução muito semelhante ao primeiro (A), tendo-se apenas observado uma ligeira diferença ao fim de 15 dias de imersão, onde o provete com o pré-tratamento B registou um valor de potencial mais baixo. É ainda visível que os provetes com os pré-tratamentos C (ataque ácido a 45 °C) e D (ataque básico + ataque ácido a 45 °C) apresentam um valor de potencial mais baixo do que o provete com pré-tratamento A, ao longo dos 28 dias de imersão. O mesmo não se verificou para os provetes com o pré-tratamento E (ataque ácido a temperatura ambiente + crescimento de óxido) e F (ataque ácido a temperatura ambiente + anodização). O provete com o pré-tratamento F foi o que apresentou valores de potenciais mais elevados, sempre superior ao valor associado ao desenvolvimento do início de corrosão por picada indicando que este é o pré-tratamento que tornou o provete mais resistente à corrosão.

Os resultados de EIS representam a evolução da impedância complexa com a frequência. Estes resultados são resultados da contribuição das capacidades e resistências dos diferentes componentes referentes ao sistema corrosivo em estudo. No caso do presente trabalho será o revestimento híbrido de sol-gel, a camada de óxido intermédia e a superfície da liga de alumínio.

Nos espectros de impedância das ligas de alumínio revestidos podem observar-se até três constantes de tempo. Normalmente, no início da imersão na solução de NaCl 0,5 M só são visíveis duas constantes de tempo correspondentes ao revestimento híbrido de sol-gel e à camada de óxido intermédia. A terceira constante de tempo, que está relacionada com os processos de corrosão e que resulta das contribuições da capacidade da dupla camada e da resistência de transferência de carga, só é visível para tempos de imersão mais longos. Com o aumento do tempo de imersão, a solução eletrolítica vai penetrar no revestimento híbrido de sol-gel e depois na camada de óxido intermédia em direção ao substrato metálico onde ocorrerem os fenómenos de corrosão [6, 26, 27, 35].

Os espectros de impedância apresentados nas figuras 18-20 mostrem os diferentes comportamentos exibidos pelos provetes de liga de alumínio revestidos, ao longo dos 28 dias de exposição a uma solução de NaCl 0,5 M. Os espectros apresentados nas figuras

18-20 correspondem à réplica a dos ensaios efetuados, os espectros obtidos para as outras réplicas (b, c, d) encontram-se em anexo (anexo 8.3).

4.2.1.1 - Provetes de liga de alumínio revestidos e com os pré-tratamentos A a D

Na figura 18 apresentam-se os espectros de impedância (diagramas de Bode) representativos do comportamento dos provetes revestidos analisados (provetes com pré-tratamentos A a D) ao longo dos 28 dias de imersão.

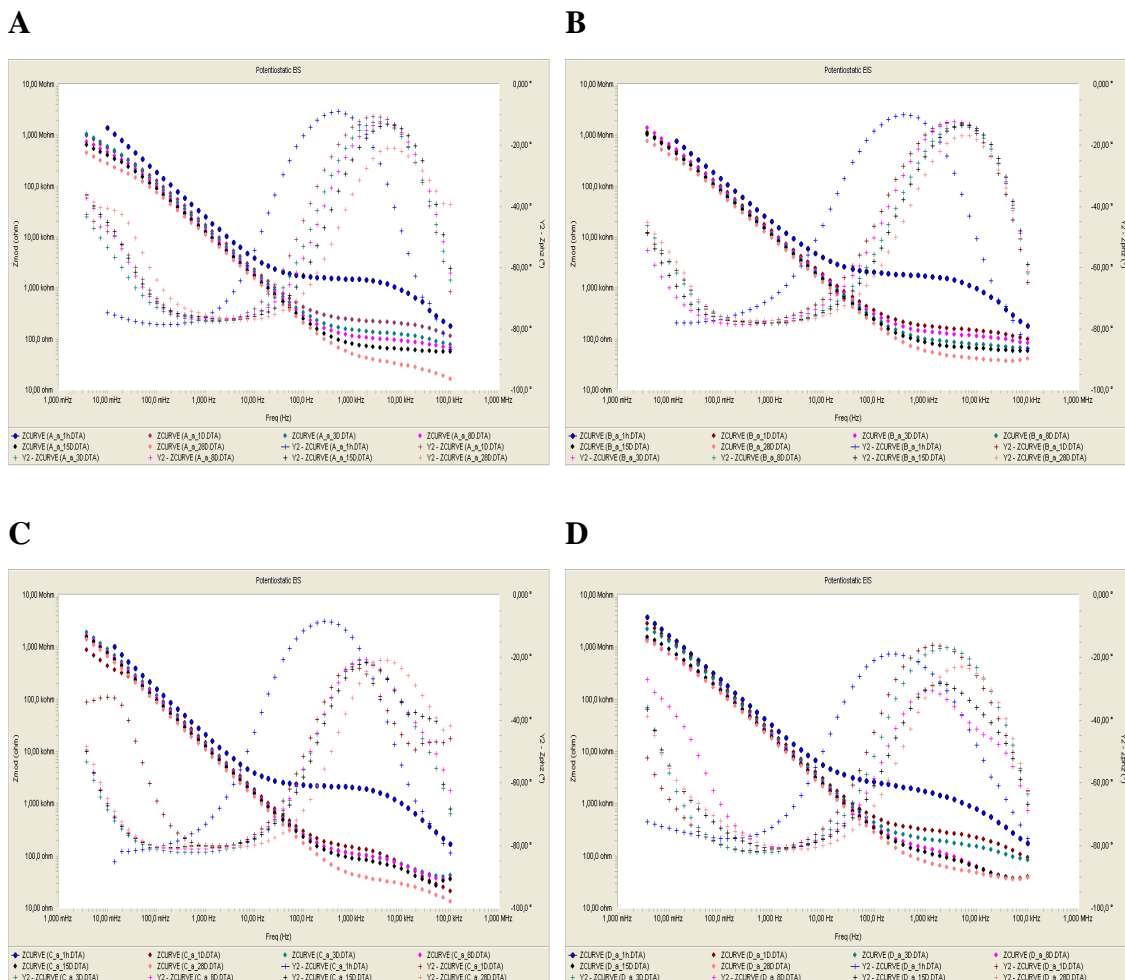


Figura 18 - Espectros de impedância para os provetes da liga de alumínio revestidos (pré-tratamentos A-D) ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

Pela análise da figura 18, é possível observar-se que os valores de impedância ($|z|$) sofreram uma diminuição ao longo do tempo de imersão para todos os provetes revestidos. Esta diminuição é mais acentuada após 24 horas de imersão. Este facto deve-se à entrada do eletrólito, contendo agentes corrosivos (neste caso os iões cloretos), através de pequenos defeitos e microporos do revestimento híbrido de sol-gel. A presença de defeitos de maiores dimensões no revestimento facilita a passagem da solução corrosiva através do revestimento, dando origem ao desenvolvimento precoce da corrosão da liga de alumínio.

No início da imersão são visíveis, pelos diagramas de Bode apresentados, a existência apenas de duas constantes de tempo, uma a altas frequências (~ 100 kHz) e outra a baixas frequências (1 Hz - 10 mHz). A constante de tempo a altas frequências está associada ao revestimento híbrido de sol-gel, onde se observa a contribuição resistiva do revestimento híbrido de sol-gel na gama de frequência entre 100 kHz e 100 Hz. Este facto é indicativo da penetração do eletrólito através de microporos ou através de defeitos no revestimento híbrido de sol-gel. Com o aumento do tempo de imersão nota-se uma diminuição progressiva da impedância associada à contribuição resistiva do revestimento híbrido de sol-gel. Este facto é indicativo de uma diminuição das propriedades barreiras do revestimento, sendo que a diminuição mais acentuada foi registada nas primeiras 24 horas de imersão. Verifica-se uma diminuição no ângulo de fase visível a frequências cada vez mais elevadas, indicativo de uma resposta menos capacitiva devido à penetração de agentes corrosivos no revestimento, que consequentemente provocam a degradação do revestimento [4, 6, 35].

A constante de tempo visível as baixa frequências (~ 10 Hz - 10 mHz) está associada à camada de óxido intermédia, como resultado da entrada da solução eletrolítica através do revestimento atingindo a camada de óxido. Apesar da presença de agentes corrosivos, no início da imersão (1h), a camada de óxido mantém-se intacta, apresentando um comportamento basicamente capacitivo e com uma fraca contribuição resistiva. Como se pode observar na figura 18 pela curva do diagrama do ângulo de fase que apresenta apenas uma ligeira subida de Θ ($\Theta = -\Phi$) a 10 mHz.

Verifica-se que, com o aumento do tempo de imersão, as propriedades barreiras da camada de óxido intermédia diminuem (diminuição nos valores de impedância)

umentando a contribuição resistiva da camada de óxido. Pode então concluir-se que, com o aumento de tempo de imersão o eletrólito, que entretanto penetrou no revestimento chegando à camada de óxido, vai progredindo no interior da camada de óxido em direção à superfície da liga.

Com o aumento do tempo de imersão (além das contribuições anteriormente citadas) torna-se ainda visível, principalmente na curva do ângulo de fase (Θ), a presença de uma terceira constante de tempo a mais baixas frequências ($\sim 10^{-3}$ Hz), associada a fenômenos de corrosão da liga. Verifica-se também pelos diagramas do módulo de impedância $|z|$ do provete revestido e com pré-tratamento A, o aparecimento da contribuição resistiva da camada de óxido, mais acentuada logo após 24 horas de imersão, tornando-se mais visível com a progressão do tempo de imersão (indicada pela diminuição dos valores de impedância).

Ao comparar os comportamentos dos provetes ao longo dos 28 dias de imersão, a mais baixas frequências, $\sim 10^{-3}$ Hz, conclui-se que o provete revestido e com o pré-tratamento D foi o que apresentou melhores propriedades barreira. Por outro lado o provete revestido e com o pré-tratamento A foi o que sofreu maior redução nas propriedades barreira da camada de óxido intermédia, indicada pela diminuição mais acentuada dos valores de impedância.

4.2.1.2 - Provete de liga de alumínio revestido e com o pré-tratamento E (ataque ácido + crescimento de óxido)

Na figura 19 apresentam-se os espectros de impedância (diagrama de Bode) representativos do comportamento do provete revestido e com o pré-tratamento E, ao longo dos 28 dias de imersão.

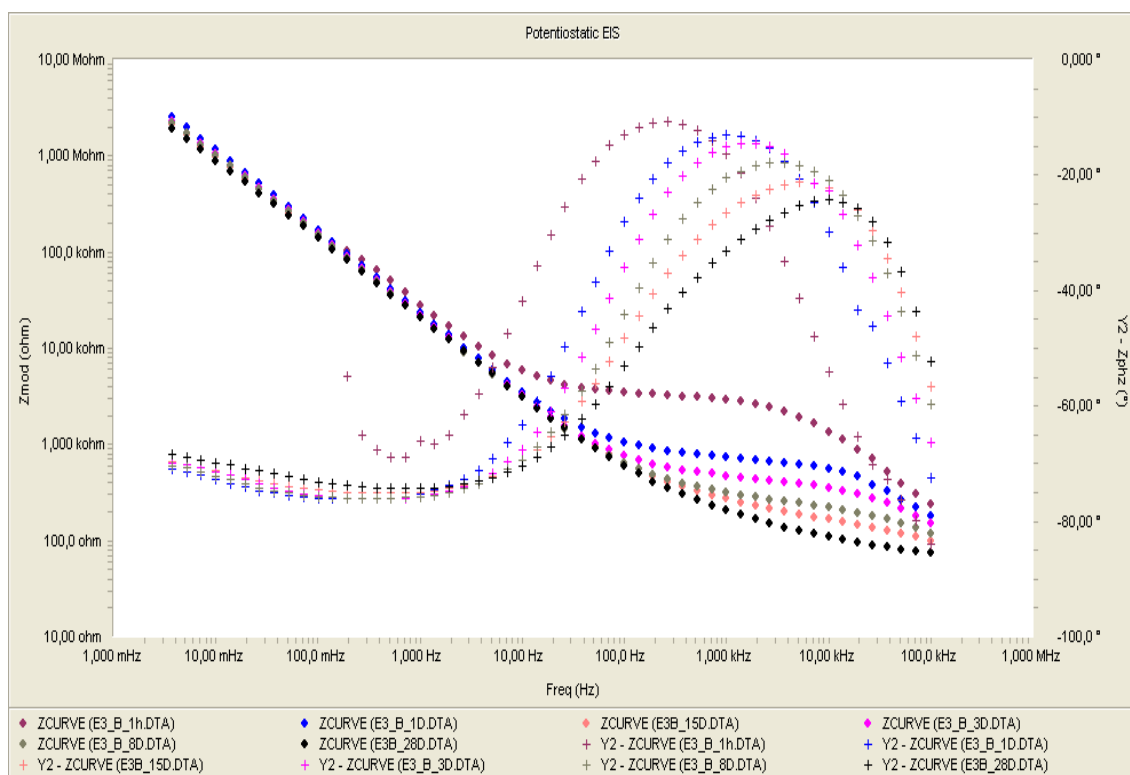


Figura 19 - Espectros de impedância para o provete da liga de alumínio revestido e com o pré-tratamento E ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

Pela análise dos espectros de impedância apresentados na figura 19, observar-se, tal como nos casos anteriores, uma acentuada diminuição nos valores de impedância, na gama das altas frequências. Esta diminuição está associada a contribuição resistiva dos revestimentos híbridos de sol-gel com o aumento do tempo de imersão, resultado da entrada da solução eletrolítica contendo agentes corrosivos através de defeitos e microporos existente no revestimento híbrido de sol-gel. Este facto é indicativo da perda de propriedades barreira do revestimento híbrido.

Os valores de impedância obtidos a baixas frequências (~10 Hz - 100 mHz) (onde aparece a segunda constante de tempo), e que estão associadas à camada de óxido intermédia, mantêm-se praticamente constantes ao longo dos 28 dias de imersão. Este facto indica-nos que não houve degradação da camada de óxido, que apresenta um comportamento essencialmente capacitivo. Não se observaram alterações do ângulo de fase associado ao desenvolvimento dos fenómenos de corrosão. Daqui pode concluir-se que o pré-tratamento utilizado, que envolve o passo adicional do crescimento de óxido, torna a liga mais resistente à corrosão.

4.2.1.3 - Provetes de liga de alumínio revestido e com o pré-tratamento F (ataque ácido + anodização)

Na figura 20 apresentam-se os espectros de impedância (diagrama de Bode) representativos do comportamento dos provetes revestidos ao longo dos 28 dias de imersão.

Neste ensaio o comportamento observado para todos os tempos de imersão é muito diferente do observado nos outros provetes estudados. Neste caso, observa-se que a impedância do sistema, em geral, é superior em toda a gama de frequências, em comparação com a dos outros provetes. Isto deve-se à ação protetora do filme de óxido anódico formado pela anodização, que tem cerca de 5 μm de espessura (tabela 6). Este óxido é constituído por duas camadas, sendo uma camada externa mais espessa e porosa com propriedades barreira reduzidas e uma outra mais interna e compacta e com propriedades barreira mais acentuadas. Domingues e colaboradores [49] estudaram o comportamento à corrosão de liga de alumínio 2024-T3 com diferentes tratamentos, entre os quais, anodização sulfúrica. Através de caracterização por microscopia eletrónica de transmissão (TEM), observaram a camada barreira e a camada porosa do óxido e verificaram que a camada porosa apresentava poros cilíndricos, lineares, contínuos e perpendiculares à superfície metálica. Afirmam ainda que quando o filme de óxidos se forma sobre a superfície da liga há preservação da camada de óxido que se forma naturalmente à superfície de liga de alumínio.

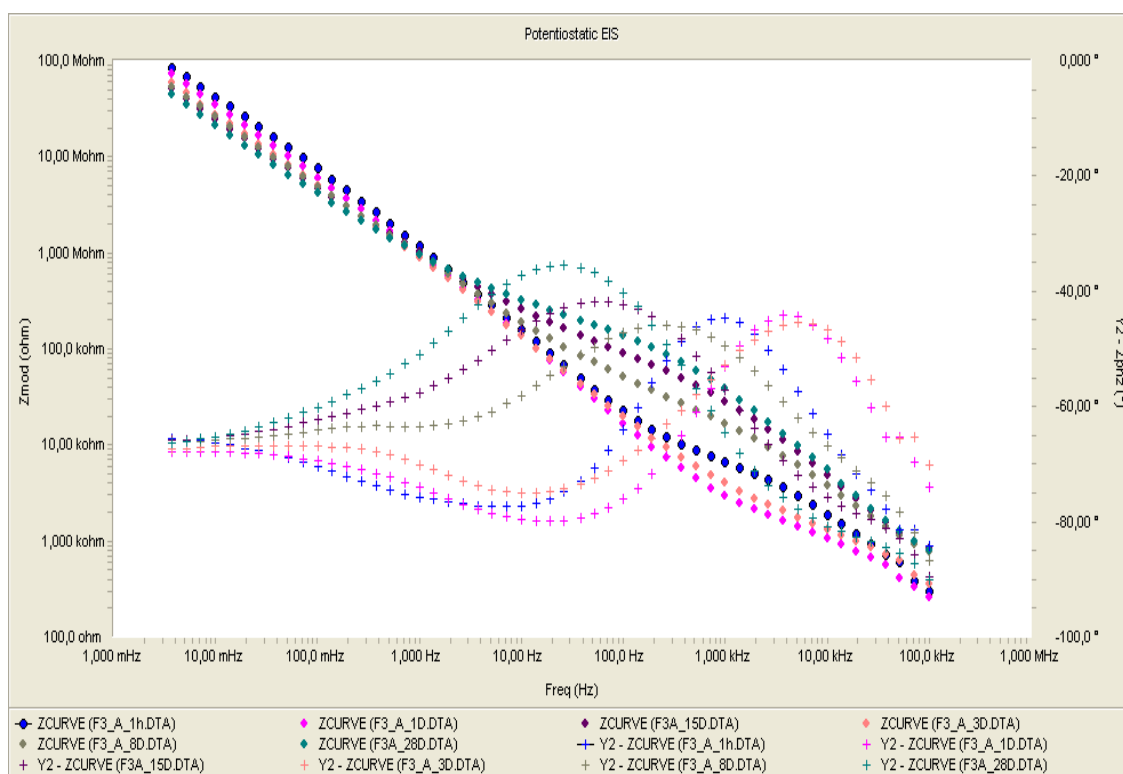


Figura 20 - Espetros de impedância para o provete da liga de alumínio revestido (provete F) ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

Pela análise dos espectros de impedância apresentados na figura 20, nomeadamente do diagrama do ângulo de fase, ao longo do tempo da imersão, podem observar-se até três constantes de tempo: a primeira a altas frequências (~ 100 kHz) e outras duas a frequência intermédia (~ 10 Hz) e a mais baixas frequências (~ 10 mHz). Mas ao contrário do que aconteceu com os provetes revestidos sujeitos aos outros pré-tratamentos, onde a presença dos três constantes de tempo estava associada ao revestimento híbrido de sol-gel, à camada de óxido intermédia e ao processo de corrosão que ocorre na superfície da liga, para este provete (F), a presença das três constantes de tempo deverão estar relacionadas com o revestimento híbrido de sol-gel (a altas frequências ~ 100 kHz) e com a camada de óxido anódico. Este último é constituído por duas camadas: uma mais externa e porosa com reduzidas propriedades barreira e outra mais interna e compacta e com propriedades barreira superiores.

Neste caso, a contribuição resistiva do revestimento híbrido de sol-gel, indicativo da penetração do eletrólito através de microporos ou através de defeitos no revestimento híbrido de sol-gel, encontra-se menos definidos que nos casos anteriores. Nos primeiros

três dias de imersão nota-se mesmo uma diminuição dos valores de impedância sendo indício da degradação do revestimento e indicando uma diminuição das propriedades barreira. Contudo, após três dias de imersão, observa-se um aumento dos valores de impedância não só nesta gama de frequências mas também para frequências ligeiramente inferiores. Este fenómeno deverá estar associado ao aumento de contribuição resistiva da camada de óxido (até então com um comportamento essencialmente capacitivo), nomeadamente de camada externa que é porosa, à medida que o eletrólito vai penetrando no seu interior em resultado da degradação do revestimento de sol-gel. Como a espessura desta camada de óxido porosa ($\sim 5 \mu\text{m}$) é muito superior à do revestimento sol-gel ($\sim 2 \mu\text{m}$ [19]), a resposta resistiva do sistema é dominada pela contribuição resistiva da camada de óxido (camada porosa). A camada de óxido mais interna mantém ao longo do tempo de imersão um comportamento essencialmente capacitivo e não se desenvolvem fenómenos de corrosão, como se pode verificar pelo valor do OCP (figura 17) que se mantém praticamente constante ao longo do tempo de imersão.

4.2.1.4 – Comparação do comportamento eletroquímico dos provetes de liga de alumínio revestidos e com diferentes pré-tratamentos

A avaliação da influência dos pré-tratamentos aplicados nas propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido de sol-gel, nos provetes revestidos foi feita comparando os espectros obtidos por EIS ao longo dos 28 dias de imersão.

Para efeito de comparação agruparam-se os espectros de impedância obtidos para todos os provetes da liga de alumínio revestidos de cada tipo de pré-tratamento efetuado, no início (1 h) e ao fim de 28 dias de imersão e são apresentados nas figuras 21 e 22 respetivamente.

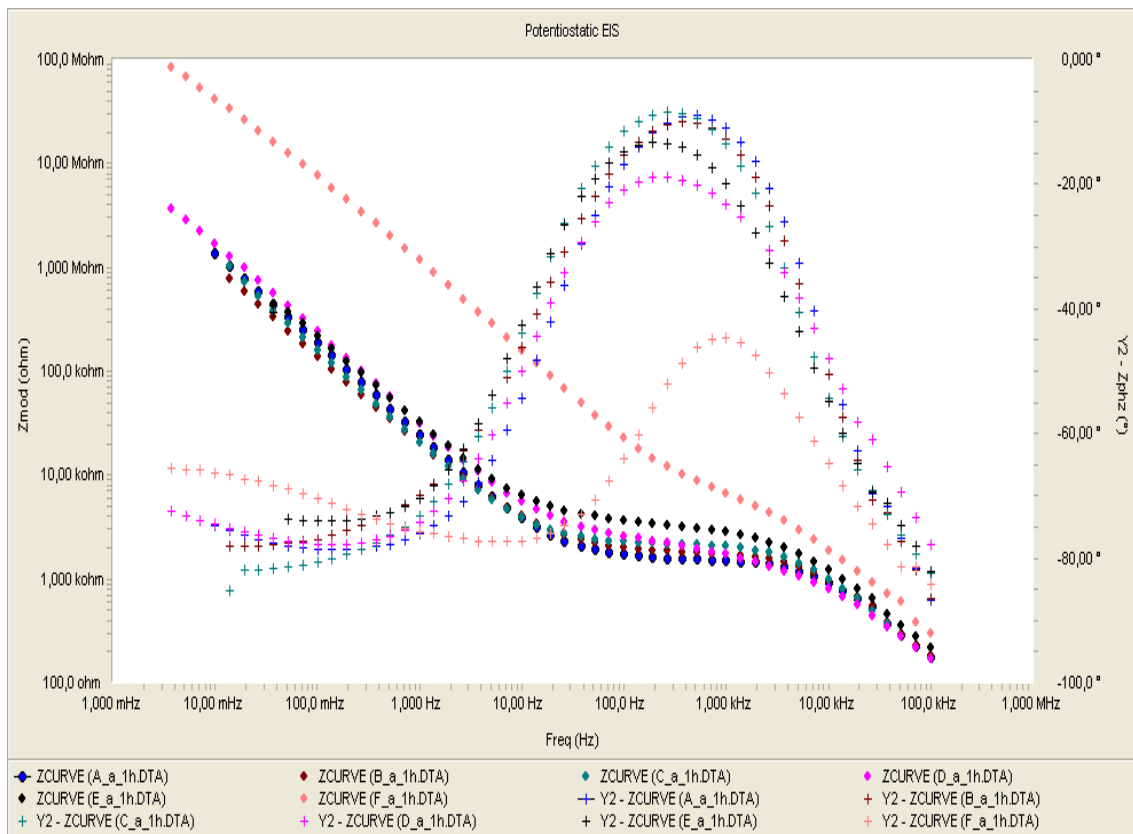


Figura 21- Espectros de impedância dos provetes da liga de alumínio EN AW 6063 revestidos no início da imersão (1h) numa solução de NaCl 0,5M.

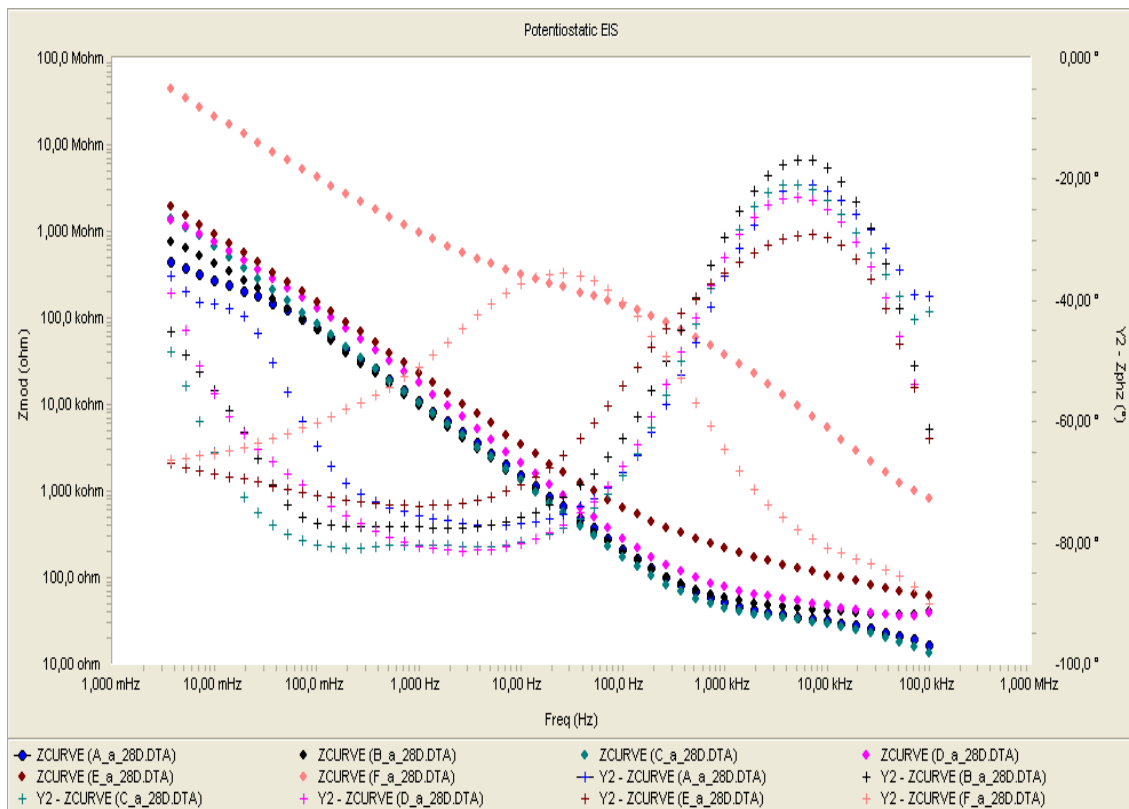


Figura 22 - Espetros de impedância dos provetes da liga de alumínio EN AW 6063 revestidos, ao fim dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5M.

Pela análise da figura 21 observa-se que de uma forma geral todos os provetes em estudo exibem o mesmo comportamento no início da imersão, com a exceção do provete com o pré-tratamento F (ataque ácido + anodização) que apresenta um aumento generalizado da impedância para toda a gama de frequências. Esta diferença de comportamento é evidente logo no início da imersão e mantém-se até aos 28 dias de imersão como se pode verificar nas figuras 21 e 22 respetivamente. O aumento de impedância observado é indicativo de que o pré-tratamento de anodização efetuado, tal como seria de esperar, proporciona uma maior proteção anticorrosiva de liga de alumínio por ação barreira.

Embora no início da imersão, para as altas frequências, os provetes com os pré-tratamentos A-E apresentem um comportamento semelhante, é visível que o provete com o pré-tratamento E apresenta valores de impedância ligeiramente superiores,

possivelmente devido à contribuição de uma camada de óxido mais espessa e uniforme. Também são visíveis para baixas frequências (associados à camada de óxido e desenvolvimento de fenómenos de corrosão) diferentes comportamentos exibidos pelos provetes com os pré-tratamentos A a E) no que se refere aos valores de ângulo de fase registados.

Após 28 dias de imersão observa-se, pelo diagrama de ângulo de fases, diferentes comportamentos manifestados pelos provetes em estudo. Começando por analisar os fenómenos que ocorrem a altas frequências, associadas ao revestimento híbrido de sol-gel, é de notar que o provete com o pré-tratamento F apresenta propriedades barreira mais elevadas, seguido do provete com o pré-tratamento E o que mostra o efeito sinérgico de camada de óxido intermédia entre a liga e o revestimento híbrido de sol-gel. O provete D foi o que exibiu menores propriedades barreira (evidenciada pelo baixos valores de impedância apresentados), este provete foi o que apresentou, observação por SEM, a superfície da camada de óxido mais decapada (figura 15-D).

Através dos espectros de impedância obtidos para os diferentes provetes ensaiados, traçou-se o gráfico do módulo de impedância $|z|_{0,01}$, obtido no início e no fim de imersão, (figura 23), de modo a ser possível analisar o comportamento dos provetes às mais baixas frequências que uma vez associadas aos fenómenos de corrosão da liga pode dar indicações sobre a resistência à corrosão.

Na figura 23 apresenta-se a evolução do módulo de impedância à 10^{-2} Hz com o tempo de imersão para os provetes da liga de alumínio revestidos e com os diferentes pré-tratamentos de forma a facilitar a avaliação de resistência à corrosão de cada um dos provetes da liga de alumínio em estudo.

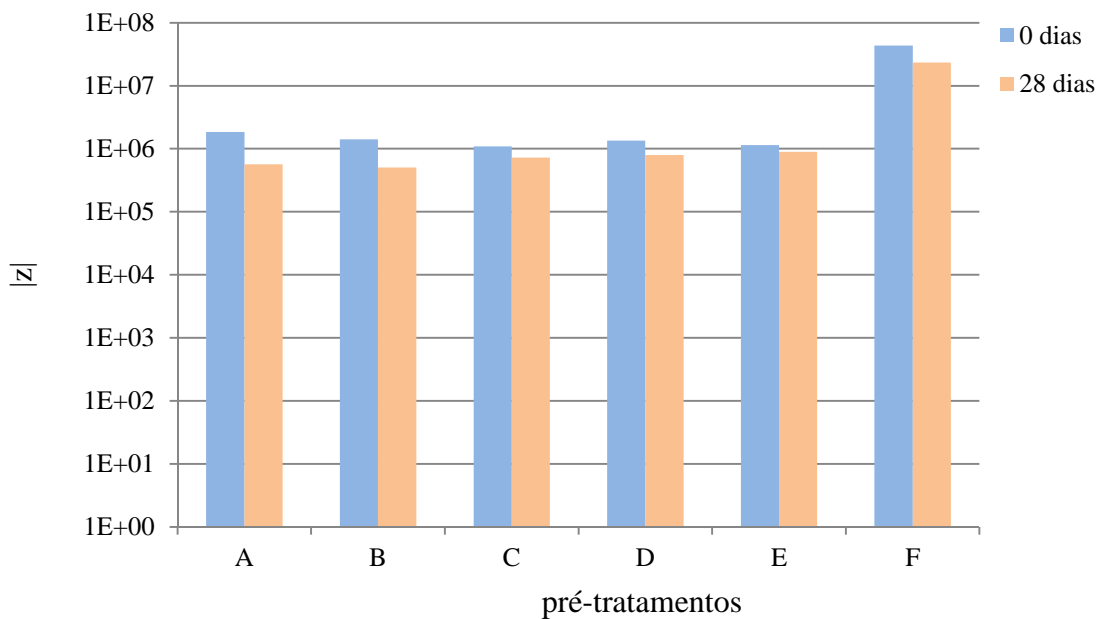


Figura 23 - Evolução do módulo de impedância a 10^{-2} Hz no início (1 h) e no fim (28 dias) de imersão para provetes da liga de alumínio revestidos sujeitos aos diferentes pré-tratamentos estudados

A análise dos valores médios do módulo de impedância obtidos no início da imersão, gráfico da figura 23, mostra uma diminuição da impedância ao longo do tempo de imersão para todos os provetes, indicando a degradação do revestimento híbrido de

sol-gel, ou até mesmo a camada de óxido intermédia, provocada pela penetração da solução eletrolítica. Confirmou-se ainda que o provete do pré-tratamento F exibiu valores do módulo de impedância sempre superiores ao longo dos 28 dias de imersão em comparação com os outros provetes. Este facto é indicativo de que este sistema proporciona melhor proteção anticorrosiva por ação barreira à liga de alumínio. O provete A foi o que registou menores valores do módulo de impedância com o tempo de imersão, e foi também o que registou uma diminuição mais acentuada da impedância observada, este facto, poderá estar associado à fácil penetração da solução eletrolítica no sistema.

A razão para a diferença observada entre o comportamento dos diferentes provetes poderá estar associada à estrutura e à espessura da camada de óxido formado sobre a superfície da liga, visto que o provete do pré-tratamento F, com uma camada de óxido mais espessa, obteve melhor comportamento anticorrosivo seguido do provete do pré-tratamento E (que também possuía uma camada de óxido).

4.2.1.8 - Ajuste numérico dos espetros do EIS obtidos

Os resultados obtidos através da EIS dos provetes pré-tratados revestidos podem ser analisados quantitativamente por ajuste a circuitos elétricos equivalentes.

Tal como referido anteriormente, nos espetros de EIS obtidos para os provetes de liga de alumínio revestidos observa-se a existência de até três constantes de tempos ao longo dos 28 dias de imersão. Contudo os três componentes do sistema têm diferentes significados em função do pré-tratamento aplicado em estudo. Para os provetes dos pré-tratamentos A-E, as três componentes estão associadas ao revestimento híbrido de sol-gel, à camada de óxido intermédia e ao fenómeno de corrosão da liga. Para o provete do pré-tratamento F, estão associadas ao revestimento híbrido de sol-gel, à camada de óxido anódico que é ele mesmo constituído por duas camadas, uma mais externa e porosa e outra mais interna e compacta. Este facto implica a utilização de diferentes circuitos equivalentes que melhor caracterizem os componentes do sistema para cada uma das situações.

Nas figuras 24-26 são apresentados os circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos espectros de EIS obtidos. Os circuitos apresentados nas figuras 24 e 25 baseiam-se nos modelos propostos por Zheludhevich e colaboradores [6], sendo que os condensadores foram substituídos por elementos de fase constante (CPE). E os apresentados na figura 26 conjugam os modelos anteriores com os modelos propostos para o alumínio anodizado encontrado na literatura [GAMRY]

A figura 24 apresenta os circuitos equivalentes usados para simular os dados obtidos por EIS para os provetes dos pré-tratamentos A-E no início de imersão (ausência de corrosão). O modelo I será apenas usado para ajuste no início de imersão e o modelo II nos restantes tempos.

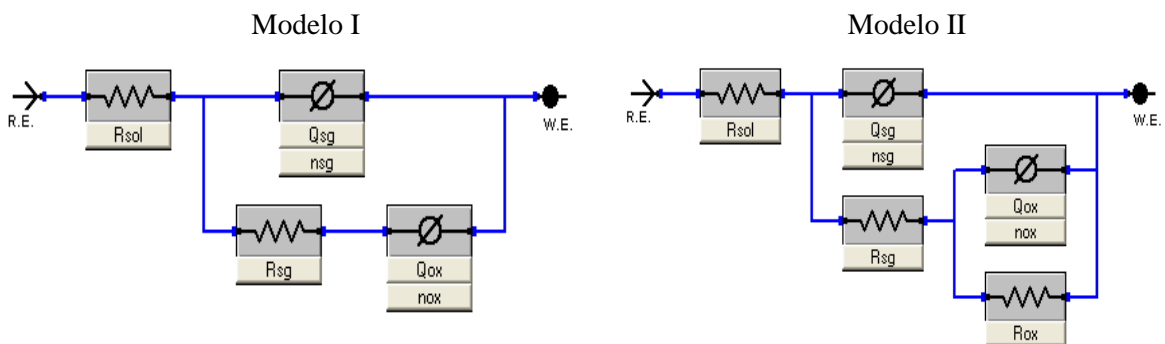


Figura 24 - Circuitos elétricos equivalentes usados para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos no início da imersão dos provetes dos pré-tratamentos A-E

Sendo os elementos do circuito elétrico identificados como:

R_{sol} resistência da solução eletrolítica; R_{sg} resistência do revestimento híbrido de sol-gel; R_{ox} resistência da camada de óxido intermédia; Q_{sg} e n_s parâmetros característicos do elemento de fase constante associada ao revestimento (CPE_{sg}), Q_{ox} e n_{ox} elementos característicos do elemento de fase constante associada à camada de óxido intermédia (CPE_{ox}).

Com o aumento do tempo de imersão, a solução eletrolítica, contendo agentes corrosivos, vai penetrando no revestimento híbrido através dos defeitos e progredindo em direção à camada de óxido intermédia e posteriormente penetrando também no interior desta, chegando ao substrato metálico onde provoca corrosão. Neste caso, nos espectros de impedância aparece uma terceira constante de tempo para as frequências mais baixas, resultante das contribuições da capacidade da dupla camada e da resistência de transferência de carga.

Deste modo foram adicionados mais dois elementos ao circuito equivalente anteriormente apresentado, de forma a incluir a capacitância da dupla camada (C_{dl}) e a resistência de polarização (R_{pol}) das zonas corroídas. O circuito equivalente utilizado para o ajuste destes casos, apresentado na figura 25, inclui os componentes adicionais R_{pol} , e os parâmetros Q_{dl} e n_{dl} característicos do elemento de fase associado à dupla camada (CPE_{dl}).

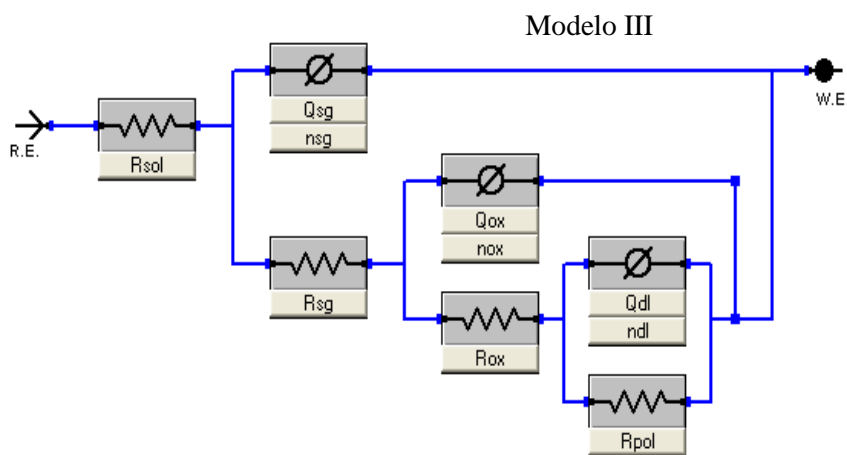


Figura 25 - Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos para período de imersão mais longo dos provetes dos pré-tratamentos A-E

No caso dos provetes anodizados, visto exibirem um comportamento muito diferente dos outros, foi utilizado o circuito equivalente representado na figura 26. Foi usado um modelo para a representar o Al anodizado simplificado uma vez que a contribuição resistiva da camada barreira nunca é detetada.

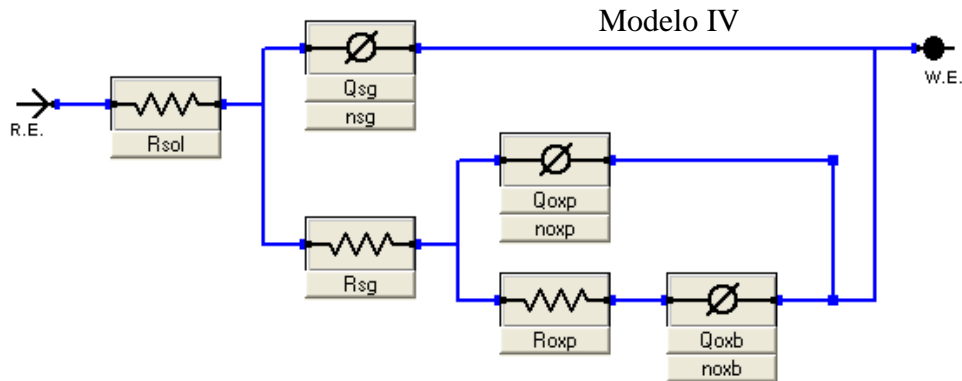


Figura 26 - Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste numérico dos espectros de impedância obtidos para o provete do pré-tratamento F durante dos 28 dias de imersão

Onde, Q_{oxp} e Q_{oxb} são parâmetros característicos do elemento de fase constante associado respetivamente às camadas externa e interna de óxido anódico.

Através do ajuste matemático dos circuitos equivalentes das figuras 24, 25 e 26, foram estimados os valores da resistência, R_{sg} , e do parâmetro Q_{sg} do elemento de fase constante do revestimento híbrido de sol-gel assim como os valores da resistência da camada de óxido, R_{ox} , para todos os provetes em estudo. Desta forma pretendeu-se avaliar a influência dos pré-tratamentos nas propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido de sol-gel e de camada de óxido. A evolução dos valores médios destes parâmetros ao longo do tempo de imersão é apresentada nos gráficos da figura 27, 28 e 29, construídos a partir dos valores apresentados nas tabelas 11, 12 e 13 do anexo 8.4.

O gráfico da figura 27 apresenta os valores médios da resistência do revestimento, R_{sg} , obtidos no estudo da influência do tipo de pré-tratamento nas propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido.

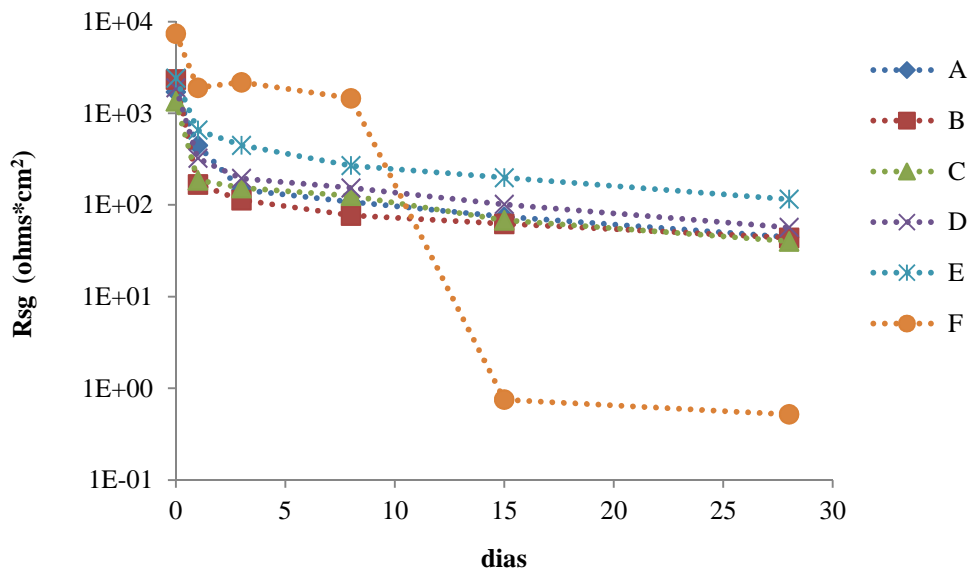


Figura 27 - Evolução da resistência dos revestimentos híbridos de sol-gel, R_{sg} , com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos

A evolução da resistência dos revestimentos híbridos de sol-gel com o tempo de imersão (figura 27), veio confirmar as diferenças de comportamento entre os provetes e anteriormente já observadas nos espectros de EIS (figuras 18-20).

A evolução da resistência ao longo dos 28 dias em contacto com a solução eletrolítica foi semelhante para os provetes dos pré-tratamentos A, B, C, D e E. No início da imersão, os revestimentos híbridos apresentam uma elevada resistência, contudo ocorre uma rápida diminuição logo nas primeiras 24 horas de contacto com a solução de cloretos, diminuindo progressivamente com o tempo de exposição. Este facto pode ser devido à penetração de moléculas de água e iões cloretos através de defeitos ou microporos do revestimento híbrido, que conseqüentemente vai provocar a degradação das propriedades barreira do revestimento.

Apesar do comportamento semelhante entre os provetes dos pré-tratamentos A, B, C, D e E ao longo dos 28 dias de imersão, verifica-se que o provete do pré-tratamento E apresenta valores de resistência sempre superiores aos outros provetes, indicando que o revestimento possui melhores propriedades barreira, e o provete do pré-tratamento B apresenta valores de resistências mais baixo, logo possui propriedades barreira mais reduzida.

No caso do provete revestido e com o pré-tratamento F, tal como se observou para os outros provetes, no início da imersão, o revestimento apresentou uma elevada resistência, sofrendo uma diminuição acentuada após 24 horas de imersão. Contudo após esse tempo de imersão a resistência do revestimento aumentou ligeiramente para depois, aos 8 dias de imersão, voltar a diminuir drasticamente.

É de salientar ainda, que o provete revestido e com o pré-tratamento F apresentou, até aos 8 dias de imersão, valores de resistência do revestimento mais elevado, comparativamente aos outros provetes, indicando que houve menos degradação no revestimento. Conclui-se então que, o provete F possui um revestimento com melhores propriedades barreira. Contudo, para os dados após 15 dias de imersão o ajuste conduz a valores aparentemente demasiado baixos para esta resistência e com erros significativos, (como se pode verificar na tabela 10 do anexo 8.4) que não deverão refletir os valores reais. O que se deve passar é que a partir dos 15 dias de imersão, devido ao aumento da contribuição resistiva de camada de óxido praticamente deixa de se identificar nos espectros a contribuição resistiva do revestimento de sol-gel. Portanto, supõe-se que, na realidade, esta resistência não deve ter sofrido tanta alteração, até porque o respetivo parâmetro Q (figura 28) não o revela.

Em anexo 8.5 apresenta-se, a título de exemplos, ajustes efetuados para cada um dos circuitos equivalente utilizado no ajuste dos espectros de EIS obtidos.

O gráfico da figura 28 apresenta os valores médios do parâmetro Q_{sg} do elemento de fase constante do revestimento híbrido de sol-gel obtidos no estudo da influência do tipo de pré-tratamento nas propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido.

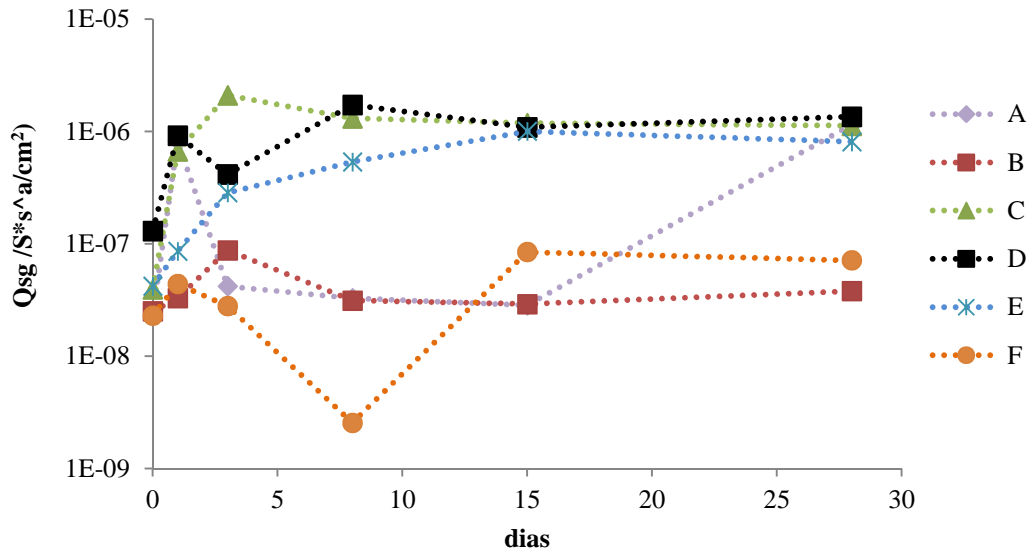


Figura 28 - Evolução do parâmetro do elemento de fase constante do revestimento híbrido de sol-gel, Q_{sg} , com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos

Os dados obtidos relativamente à evolução do parâmetro Q_{sg} indicam que no início da imersão (24 horas) houve um aumento no valor médio deste parâmetro para todos os provetes ensaiados, o que nos indica uma elevada permeabilidade ao eletrólito para o revestimento no início de imersão. Após esse tempo de imersão, verifica-se uma diminuição no valor médio de Q_{sg} para os provetes revestidos e com os pré-tratamentos A, D e F.

Verifica-se também que entre as 24 horas e 8 dias de imersão o provete do pré-tratamento F foi o que apresentou valores médios do Q_{sg} mais baixo. Os provetes dos pré-tratamentos C, D, E tiveram um comportamento muito semelhante nos últimos 13 dias de imersão, registando-se valores médios deste parâmetro mais elevados comparativamente com os outros provetes, o que poderá indicar uma maior permeabilidade do revestimento sol-gel nestes provetes.

Ao fim dos 28 dias de imersão o provete do pré-tratamento D foi o que se registou valores de Q_{sg} mais elevados seguido do provete do pré-tratamento C, e o provete do pré-tratamento B foi o que se registou valores mais baixos

O gráfico da figura 29 apresenta os valores médios da resistência da camada de óxido intermédia, R_{ox} ou R_{oxp} (para o provete F), obtidos no estudo da influência do tipo do pré-tratamento nas propriedades anticorrosivos do revestimento híbrido.

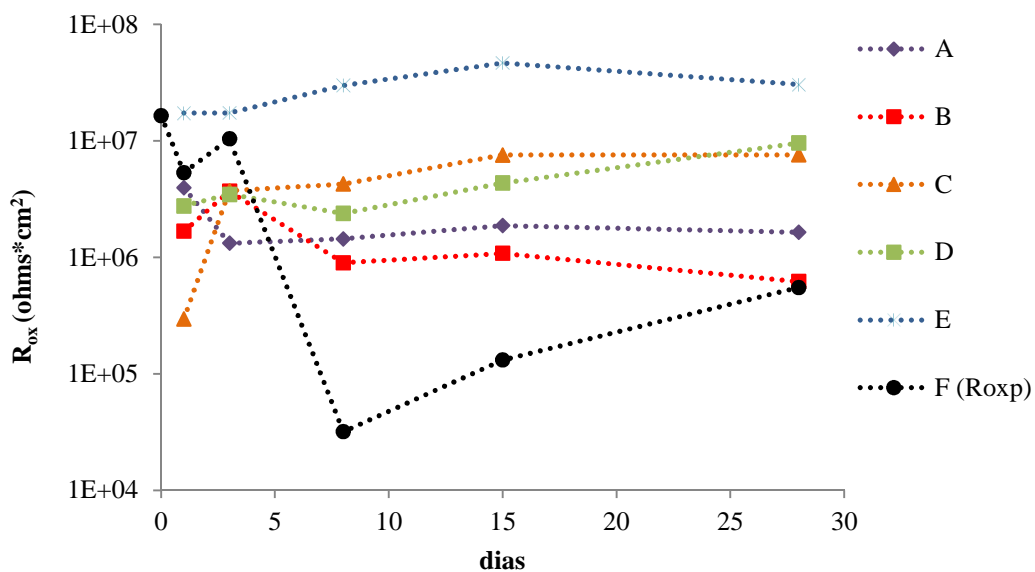


Figura 29 - Evolução da resistência da camada de óxido, com o tempo de imersão para os diferentes provetes revestidos

A resistência da camada de óxido intermédia da liga de alumínio pode ser usada para caracterizar a estabilidade do revestimento à corrosão, uma vez que é a última camada que separa o eletrólito do substrato metálico. O efeito barreira da camada do óxido intermédia é muito importante para a proteção anticorrosiva da liga de alumínio e a degradação desta camada proporciona a entrada dos agentes de corrosão, neste caso iões cloretos, que em contacto com a liga provoca a sua corrosão.

O gráfico da evolução da resistência da camada de óxido, com o tempo de imersão é apresentado na figura 29. Nota-se que no caso do provete com o pré-tratamento F o R_{ox} refere-se apenas à resistência da camada porosa da camada de óxido formada pela da anodização (R_{oxp})

Só a partir de 24 horas de imersão foi possível estimar os valores de resistência associada à camada de óxido para os provetes dos pré-tratamentos A, B, C, D e E. Ao longo da imersão verificou-se um aumento progressivo desta resistência para os provetes dos pré-tratamentos C, D e E tendo-se observado maior resistência para o provete do pré-tratamento E. Observou-se ainda uma diminuição da resistência para os provetes dos pré-tratamentos A e B.

O valor mais baixo desta resistência corresponde ao provete do pré-tratamento F, mais que, corresponde só à de camada externa deste óxido (porosa).

A resistência global da camada de óxido intermédia não foi possível estimar e devem ser muito superiores. Verificou-se de uma forma geral, uma diminuição da resistência da camada de óxido com o aumento do tempo de exposição, indicativo da penetração de agentes corrosivos. Contudo após 3 dias de imersão, observou-se um ligeiro aumento no valor médio de resistência para todos os provetes com exceção do provete do pré-tratamento F. Este facto pode ser devido ao fenómeno de hidratação desta camada de óxido em contacto com a solução eletrolítica aquosa que poderá ter um ligeiro efeito de fecho dos poros.

Comparando os valores médios obtidos para a resistência da camada de óxido ao fim dos 28 dias de imersão para os provetes dos pré-tratamentos A-E, verifica-se que o provete E possui uma camada de óxido mais resistente (com maiores propriedades barreira) o que é consistente com o pré-tratamento efetuado (crescimento de óxido). O provete com pré-tratamento B apresenta uma camada de óxido menos resistente (com menores propriedades barreira).

Os resultados obtidos por EIS mostraram que o pré-tratamento influencia o comportamento corrosivo da liga de alumínio com revestimento híbrido de sol-gel. Globalmente o pré-tratamento que conduziu a melhores propriedades anticorrosivas foi o ataque ácido à temperatura ambiente seguido da anodização (pré-tratamento F).

4.3 - Caracterização físico-química dos diferentes provetes da liga de alumínio revestidos após imersão numa solução de NaCl 0,5 M

Os provetes, após imersão na solução de NaCl 0,5 M durante 28 dias, foram observados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), de forma a avaliar a degradação do revestimento e a corrosão desenvolvida na liga.

Verificou-se que, tal como esperado, a presença dos agentes corrosivos provenientes do eletrólito, neste caso iões cloreto, promovem o ataque corrosivo da superfície da liga, cujo produto de corrosão provoca a remoção total ou parcial do revestimento híbrido de sol-gel. A título de exemplo apresenta-se a micrografia obtida por SEM de um dos provetes ensaiados (proвете do pré-tratamento D) após 28 dias de imersão na solução NaCl 0,5 M (figura 30), onde se pode observar o destacamento do revestimento, em consequência da corrosão da liga.

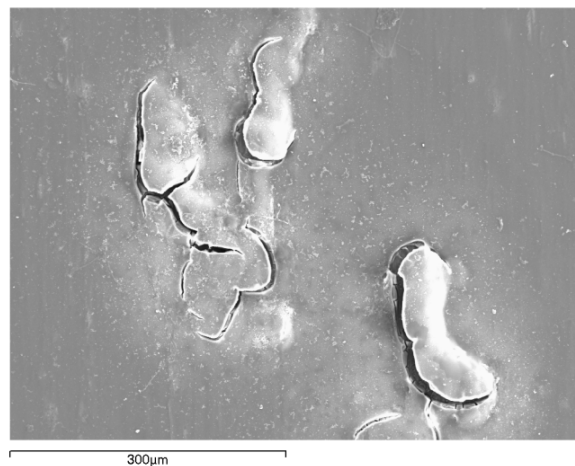


Figura 30 - Aspeto micrográfico de um do provete do pré-tratamento D após imersão numa solução de NaCl durante 28 dias e o respetivo espetro de EDS

Nas figuras 31-33 são apresentadas diversas micrografias das regiões afetadas por corrosão, consideradas mais relevantes, e os respectivos espectros EDS dos provetes de liga de alumínio revestidos após 28 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 M.

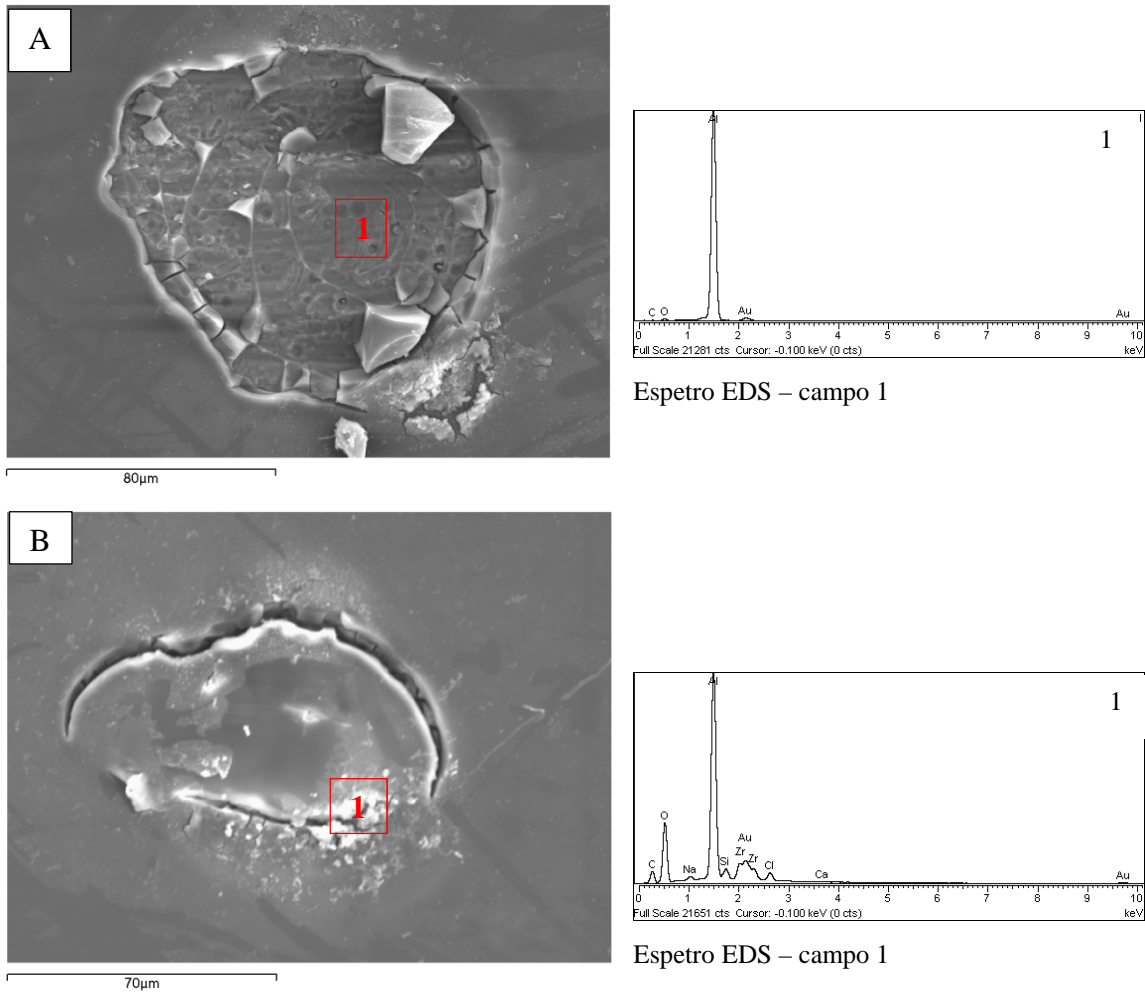


Figura 31 - Aspectos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos A e B e os respectivos espectros de EDS após 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

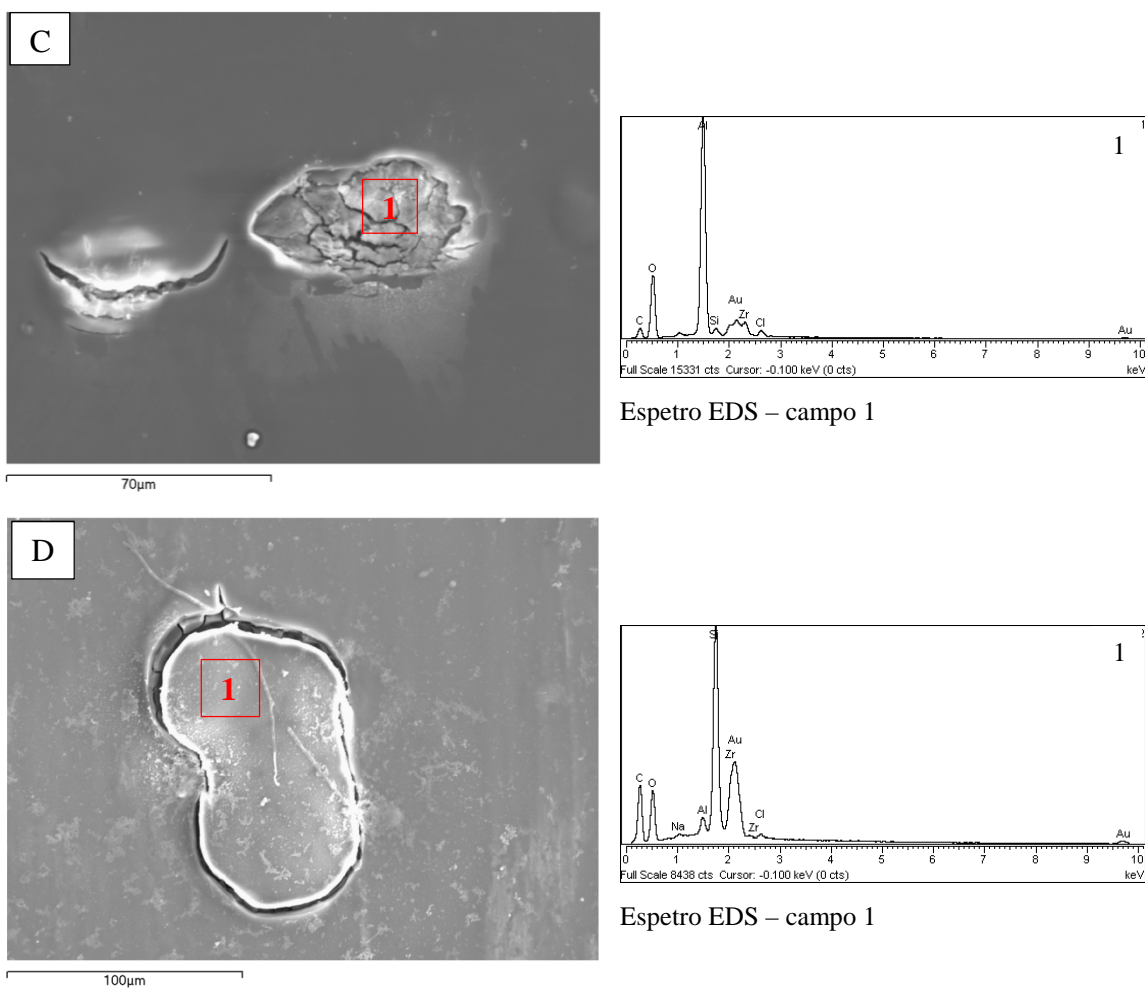


Figura 32 - Aspectos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos C e D, e os respectivos espectros de EDS após 28 dias de imersão na solução de NaCl 0,5 M

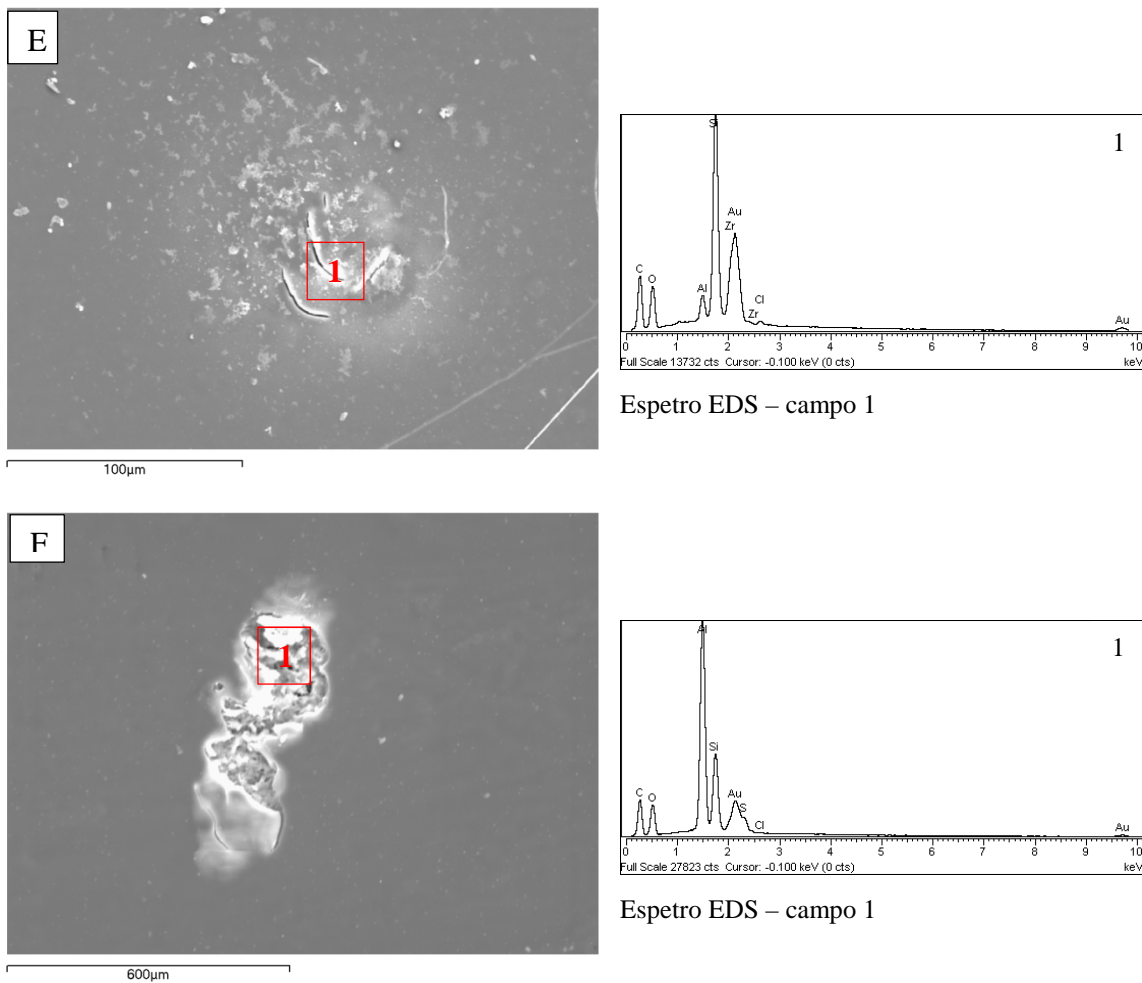


Figura 33 - Aspectos micrográficos da superfície de provetes dos pré-tratamentos E e F, e os respectivos espectros de EDS após 28 dias de imersão na solução de NaCl 0,5 M

Nas figuras acima apresentadas (figuras 24-26) é possível observar o desenvolvimento de corrosão localizada (picada) em todos os provetes ensaiados, destacando ou removendo parte do revestimento e deixando cavidades nas regiões onde o revestimento foi removido, onde se pode observar a superfície da liga ou da camada de óxido. A remoção parcial ou total do revestimento é comprovada pelos respectivos espectros de EDS obtidos, onde se observa um alto teor de alumínio e baixo teor ou a inexistência, este último no caso do provete do pré-tratamento A, dos elementos característicos do revestimento híbrido aplicado, nomeadamente, zircônio e silício para todos os provetes.

A imersão na solução de NaCl 0,5 M provocou corrosão em forma de picadas, embora com diferentes graus. Ao comparar os resultados obtidos para todos os provetes revestidos, as picadas mais profundas, mais acentuadas e em maior número foram observadas nos provetes em que foi aplicado o pré-tratamento A, como se pode observar na figura 31-A. Este resultado está em concordância com o resultado obtido por EIS onde foram detetados fenómenos de corrosão desde o início da imersão para este tipo de provetes. Salienta-se que, este tipo de provetes foram os que apresentaram uma morfologia antes da aplicação do revestimento mais fissurada, o que deve ter provocado a formação de poros de maiores dimensões no revestimento, através dos quais se terá dado a penetração do eletrólito com maior facilidade.

No caso do provete B as picadas observadas não são tão profundas e acentuadas como as observadas no provete A. Neste caso não houve o destacamento total do revestimento e do produto de corrosão, como se pode verificar na figura 31-B. Através do espectro EDS obtido na zona mais relevante da picada, pode ainda constatar-se que houve apenas um destacamento parcial do revestimento, e que portanto existe uma camada de produtos de corrosão com vestígios de revestimento (visível pela presença de zircónio). Contudo este terá sofrido alguma degradação pois, o teor de Si é relativamente baixo.

As picadas observadas nos provetes dos pré-tratamentos C, D e E são de grau cada vez menor e menos profundas, pela mesma ordem acima apresentada. Ao comparar as micrografias obtidas para os provetes revestidos e que sofreram os diferentes ataques químicos (provetes dos pré-tratamentos A, B, C e D), destes o provete do pré-tratamento D foi o que apresentou uma superfície menos atacada, indicativo de um melhor comportamento face à corrosão. Esse comportamento poderá ser devido ao facto de o pré-tratamento em causa (ataque básico seguido de ataque ácido) ser mais eficiente no melhoramento das propriedades anticorrosivas de revestimentos híbridos de sol-gel. Salienta-se que os resultados obtidos na caracterização morfológica após aplicação dos pré-tratamentos (antes da deposição dos revestimentos) mostrou que o provete do pré-tratamento D possui uma morfologia mais lisa e homogénea do que a dos provetes dos pré-tratamentos A e C, podendo este facto ter contribuído para uma melhor aderência do revestimento híbrido de sol-gel à liga de alumínio.

Nos provetes revestidos e com o pré-tratamento E observaram-se um menor número de picadas, o que é indicativo de uma maior resistência à corrosão, como já se tinha verificado nos resultados de EIS. Neste caso, o crescimento de óxido proporcionou um aumento das propriedades anticorrosivas do revestimento. Observou-se também, que tal como nos outros casos, tanto o produto de corrosão como o revestimento híbrido de sol-gel tendem a destacar-se, embora de uma forma parcial. No provete F apenas se observou uma picada em toda a superfície analisada, indicativo de ser muito resistente à corrosão, tal como verificou pelos ensaios de EIS.

É de salientar que nos provetes onde se observou o desenvolvimento de corrosão existe uma tendência para o destacamento tanto do revestimento como dos produtos de corrosão.

A caracterização morfológica e química dos provetes revestidos e com os diferentes pré-tratamentos, veio confirmar os resultados obtidos pelo EIS onde se observou maior resistência à corrosão para os provetes com revestimento híbrido de sol-gel e com o pré-tratamento F.

A superfície de um dos provetes com o pré-tratamento (F) foi também observada numa seção transversal obtida por corte, que foi montada em resina a frio, onde se podem visualizar as diferentes camadas presentes, nomeadamente, o alumínio, o óxido intermédio e o revestimento de sol-gel. Foi também possível medir pontualmente a espessura destes revestimentos, tendo-se obtido os valores de 2,69 μm para o revestimento de sol-gel e 6 μm para a camada de óxido. A micrografia e os respetivos espetros de EDS obtidas apresentam-se na figura 34.

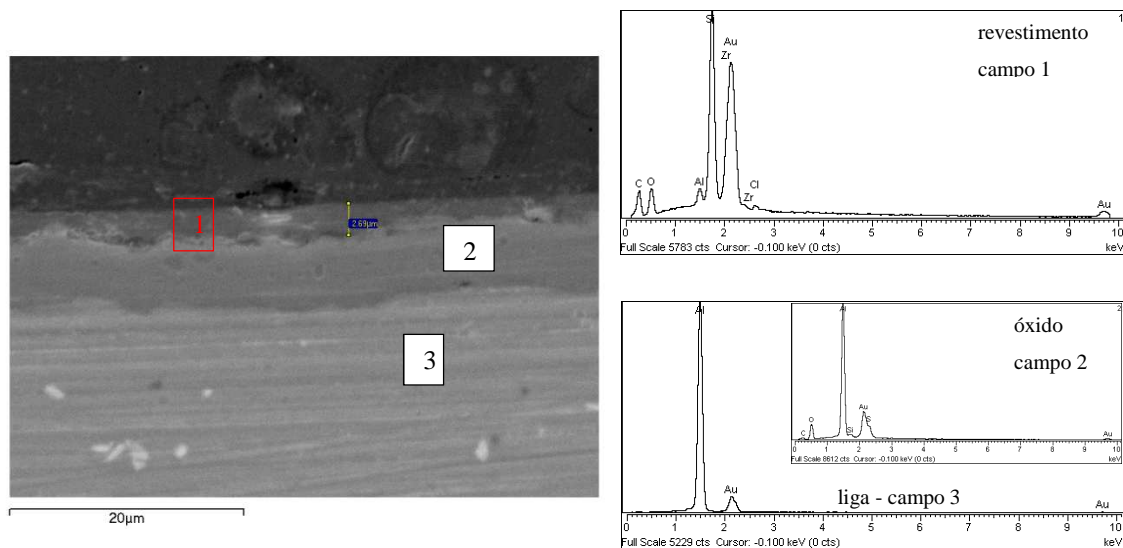


Figura 34 – Micrografia SEM do provete do pré-tratamento F em corte transversal e os respetivos espetros de EDS

4.4 - Comportamento à corrosão dos provetes de liga de alumínio revestidos

Para melhor avaliar o desempenho fase a corrosão dos provetes de liga de alumínio com revestimento híbrido de sol-gel e com os diferentes pré-tratamentos, estes foram submetidos a ensaios de corrosão acelerada em atmosfera de nevoeiro salino neutro (NSS) e a ensaios de corrosão filiforme.

4.4.1 - Corrosão em Nevoeiro Salino Neutro (NSS)

Os ensaios em atmosfera de nevoeiro salino neutro foram realizados na câmara de nevoeiro salino ARALAB, seguindo o procedimento previsto. Os provetes foram expostos a uma solução nebulizada de NaCl ($50 \text{ g/L} \pm 5 \text{ g/L}$), com o pH compreendido entre 6,5 e 7,2 e a uma temperatura de $35 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$.

Como referido anteriormente (ponto 3.5.2.1), a duração deste ensaio foi de 384 horas, tendo sido feita a avaliação da corrosão dos provetes ao longo do ensaio através da inspeção visual. Após os 16 dias (384 h) não se observaram sinais de desenvolvimento de corrosão localizada nos provetes dos pré-tratamentos B a F, apenas se observaram sinais de corrosão localizada no provete do pré-tratamento A (figura 34). Este resultado pode indicar à presença de defeitos e microporos de maior dimensão no revestimento híbrido de sol-gel.

Na figura 34 apresentam-se as fotografias do provete revestido e com o pré-tratamento A, antes e após 16 dias de exposição na câmara de nevoeiro salino.

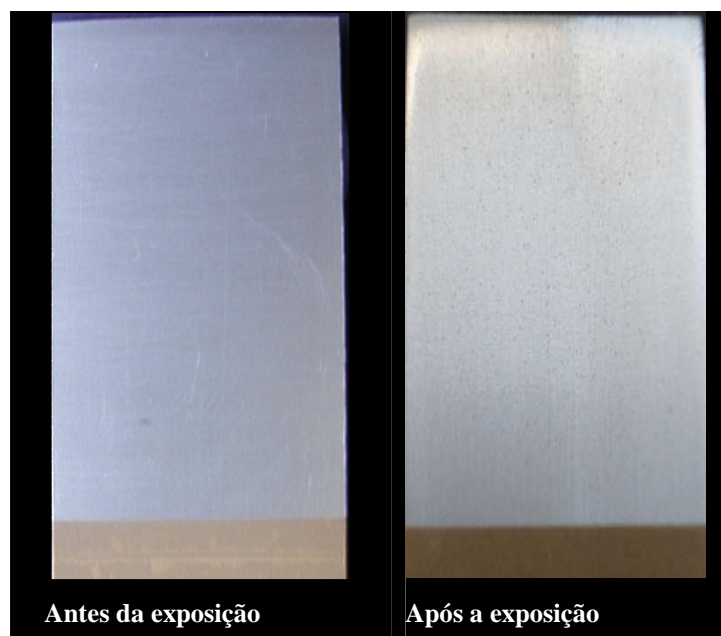


Figura 35 - Aspeto visual do provete A, antes e após a realização do ensaio de nevoeiro salino.

Os resultados obtidos com este ensaio indicam que, logo à partida, a proteção anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel é menos eficaz sem a preparação por ataque químico prévio de superfície metálica.

4.4.2 - Corrosão filiforme

Após 1000 h de ensaio, a observação visual dos provetes em estudo revelou que praticamente não houve desenvolvimento da corrosão filiforme a partir das incisões, em nenhum dos provetes ensaiados. No entanto, desenvolveu-se extensa corrosão por picada em toda a superfície dos provetes dos pré-tratamentos A a E, como se pode observar na figura 35. No caso do provete F a existência de corrosão por picada apenas se verificou no interior das incisões verticais e horizontais, facto que pode ser melhor observado nas imagens obtidas pelo microscópio ótico apresentadas nas figuras 36-38. Uma razão apontada para o desenvolvimento da corrosão por picada foi a migração da solução de ácido clorídrico, colocado no interior das incisões, para a superfície dos provetes revestidos, que posteriormente provocou a sua degradação.

De acordo com os resultados obtidos neste ensaio concluiu-se que o pré-tratamento F, onde os provetes sofreram ataque ácido com HNO_3 20% m/m à temperatura ambiente seguido da anodização com ácido sulfúrico, permite obter proteção anticorrosiva mais eficaz. O pré-tratamento A, onde os provetes sofreram apenas o desengorduramento com etanol foi o que conduziu ao pior comportamento na proteção anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel. Resultados de acordo com o observado nos ensaios de EIS e de NSS.

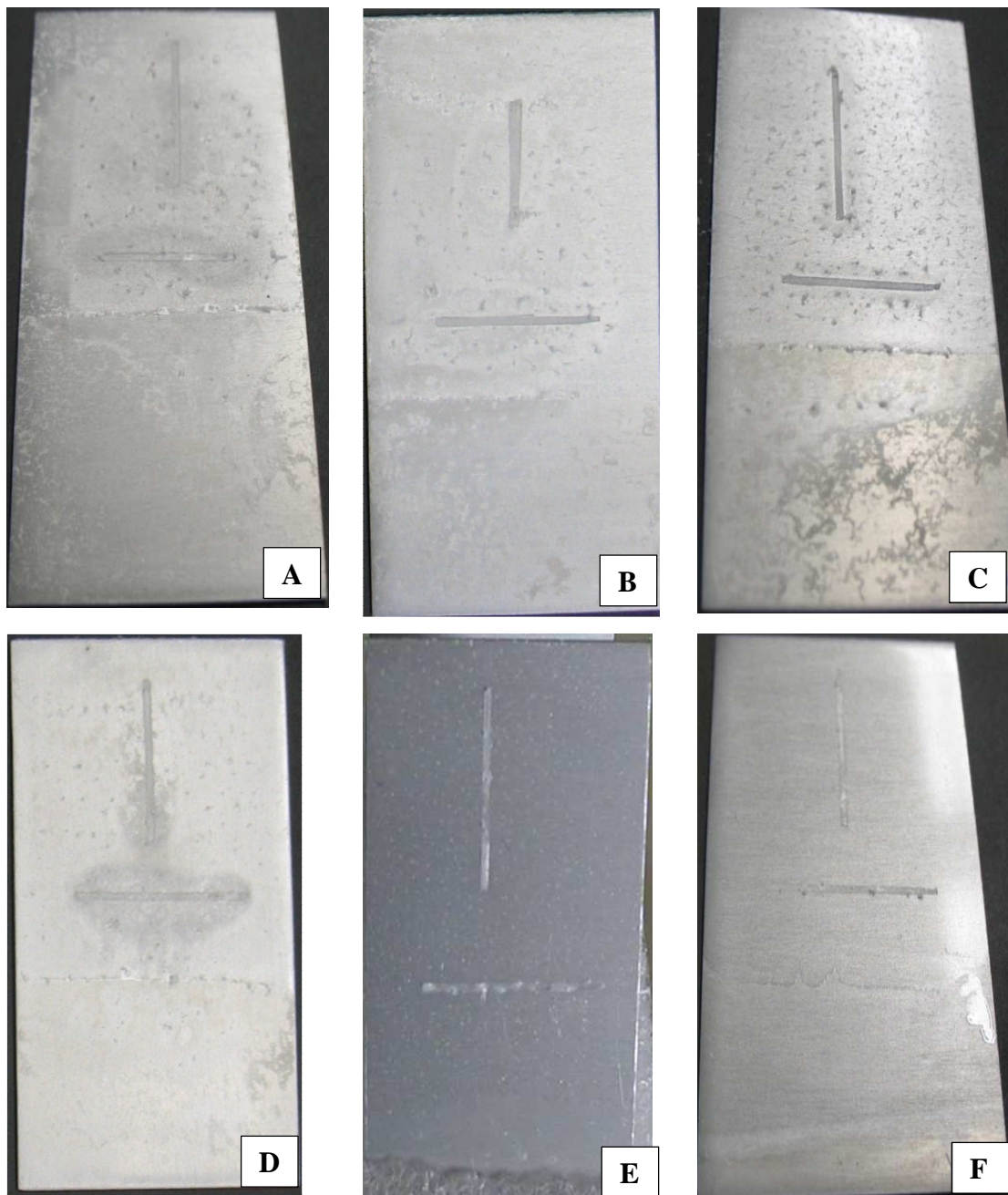


Figura 36 - Aspeto visual dos provetes de liga de alumínio revestidos após ensaio de corrosão filiforme

As figuras 36-38 apresentam as fotografias obtidas pelo microscópio ótico, da superfície dos provetes revestidos. Pode observar-se que não houve formação de corrosão filiforme nas incisões em nenhum dos provetes em estudo, tendo-se apenas observado formação de picadas nas zonas revestidas adjacentes. A identificação das incisões verticais e horizontais é feita usando as letras V e H respetivamente e as letras A, B, C, D, E, F, tal como referido anteriormente, correspondem ao pré-tratamento a que os provetes foram submetidos.

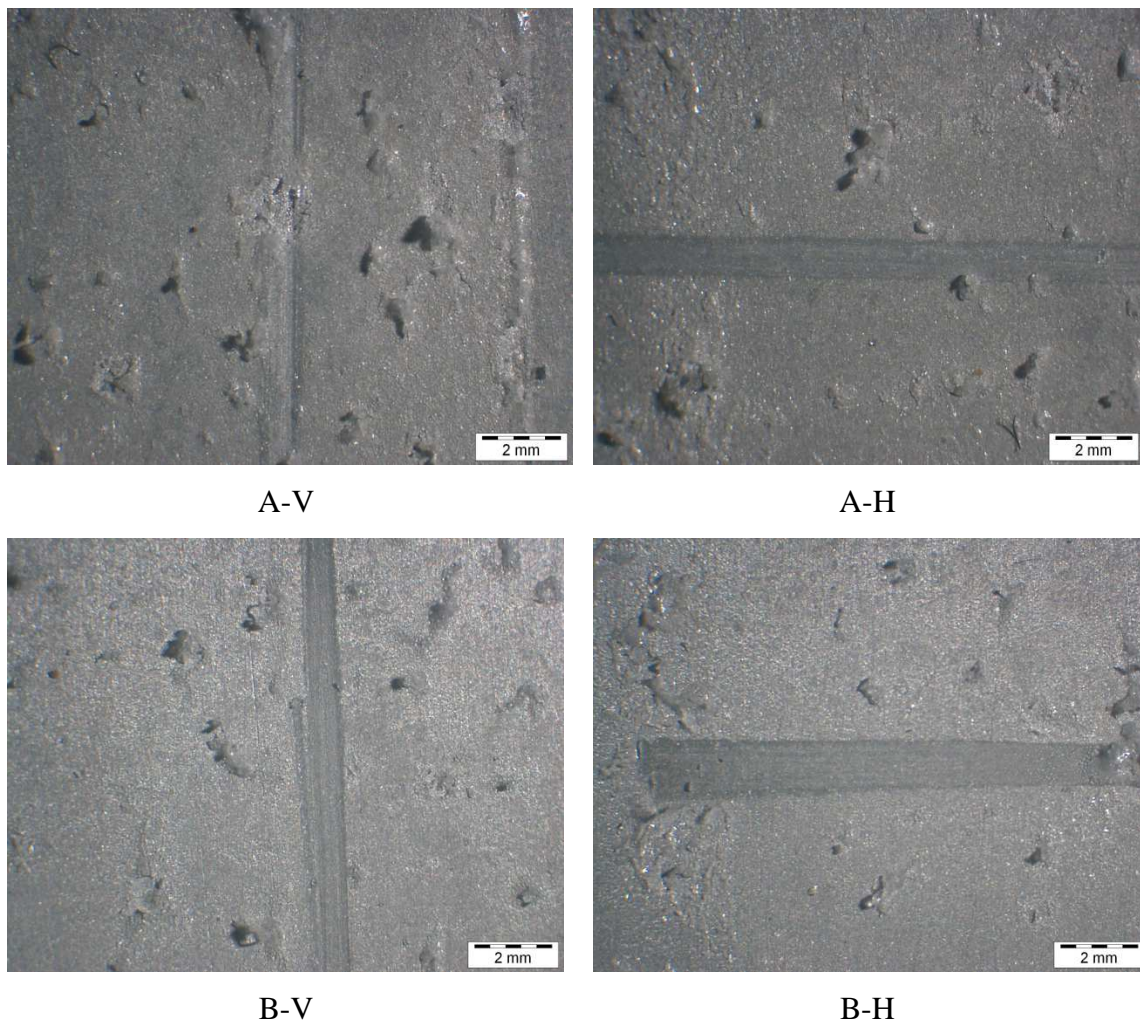


Figura 37 - Micrografias em MO com aspetos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes A e B, após ensaio de corrosão filiforme

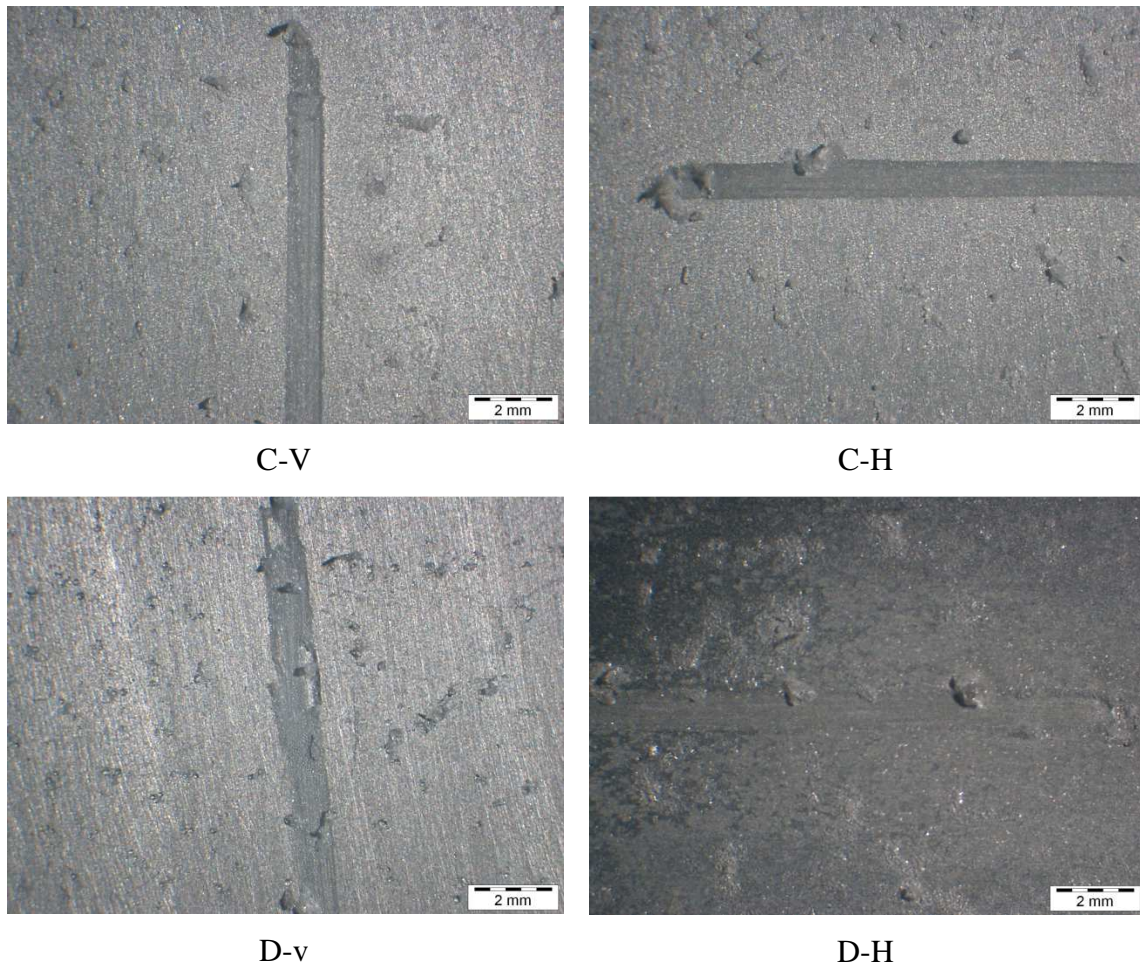


Figura 38 - Micrografias em MO com aspetos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes C e D, após ensaio de corrosão filiforme

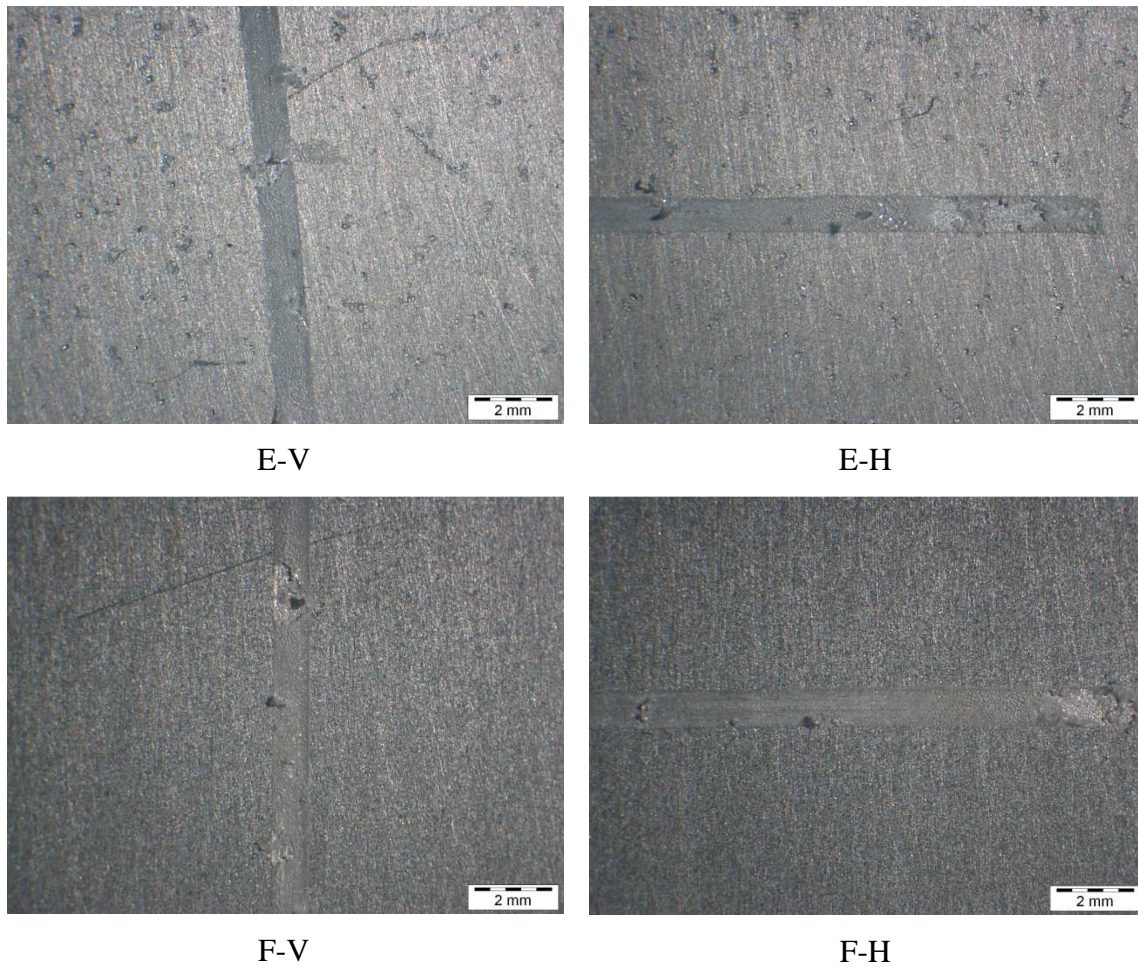


Figura 39 - Micrografias em MO com aspectos de pormenor das incisões vertical (V) e horizontal (H) dos provetes E e F, após ensaio de corrosão filiforme

As superfícies dos provetes revestidos e com os diferentes pré-tratamentos sujeitos ao ensaio de corrosão filiforme, foram caracterizadas química e morfologicamente por SEM-EDS. A observação da micrografia e respetivo espetro de EDS apresentados na figura 39 revelam uma intensa corrosão da liga, com a formação de muitas picadas. É também visível a degradação do revestimento (evidenciada pelo alto teor de alumínio apresentada pela análise EDS), e também a presença dos produtos de corrosão à superfície da liga (zonas a e b da figura 39), maioritariamente constituídos por óxidos/hidróxidos de alumínio contendo também cloretos, o que confirma a contaminação das superfícies adjacentes às incisões com o HCl [31].

É ainda possível observar (figura 39) que os produtos de corrosão e o revestimento híbrido de sol-gel apresentam uma fraca aderência, evidenciada pelo destacamento destes da superfície da liga.

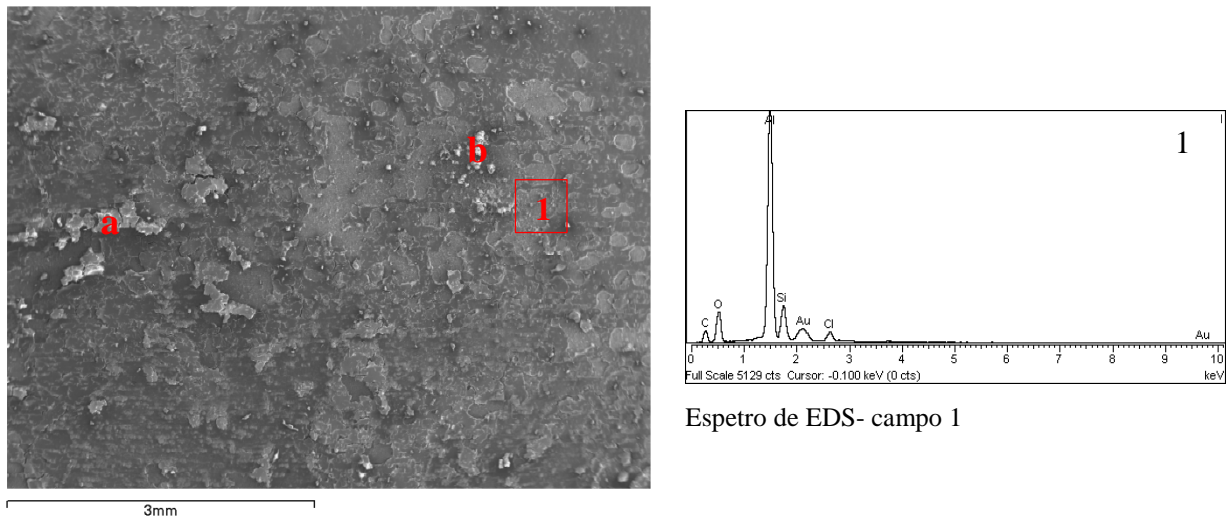


Figura 40 - Micrografias SEM e o respectivo espectro de EDS obtido da superfície dos provetes revestidos após ensaio de corrosão filiforme

O desenvolvimento da corrosão no interior das incisões do provete do pré-tratamento B, também foi observado no SEM e as micrografias obtidas evidenciaram a existência de uma extensa fissuração do revestimento híbrido de sol-gel, em consequência da formação de produtos de corrosão a partir das incisões.

A título de exemplo apresenta-se na figura 40 uma micrografia SEM da incisão do provete do pré-tratamento B, onde são visíveis filamentos de pequenas dimensões adjacente às incisões.

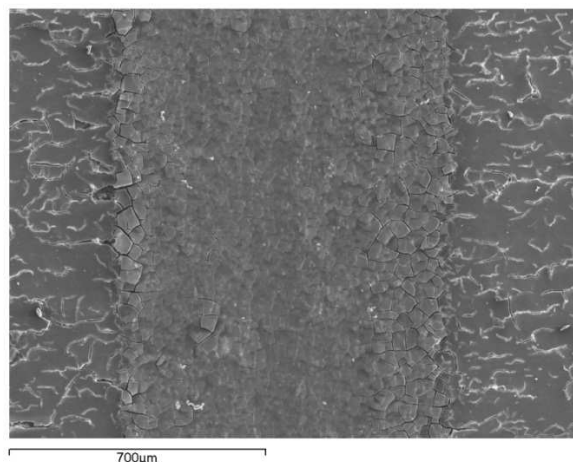


Figura 41 - Micrografia SEM da incisão do provete do pré-tratamento B

4.4.2.1 - Avaliação da corrosão por picada

A avaliação da corrosão por picadas desenvolvida no ensaio de corrosão filiforme, nos diferentes provetes em estudo foi realizada de acordo com a norma NP EN 12373-19 / 2006, para avaliação da corrosão por picada pelo método da grelha quadriculada (procedimento apresentado em anexo). Os resultados obtidos, em termos da percentagem da picada, ao fim de 1000 h de exposição na câmara de condensação apresentam-se na figura 41.

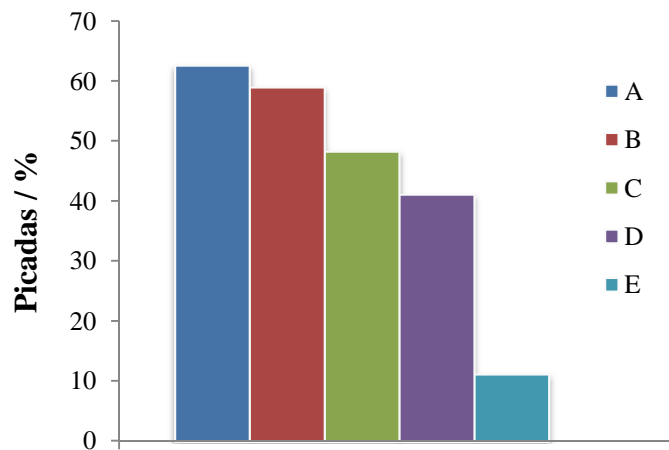


Figura 42 – Percentagem de picadas observadas nos provetes revestidos e com diferentes pré-tratamentos

Analisando os resultados apresentado na figura 41, verifica-se que todos os provetes de liga de alumínio ensaiado apresentaram picadas na sua superfície no final do ensaio, com a exceção dos provetes do pré-tratamento F. Este facto resulta da presença neste último de uma camada de óxido mais espessa ($\sim 5 \mu\text{m}$). O provete do pré-tratamento A foi o que desenvolveu maior número de picadas. O resultado obtido com este ensaio era o esperado, uma vez que, foi observado nos ensaios anteriores (NSS e filiforme) que o pré-tratamento A foi o menos eficiente na proteção anticorrosiva dos revestimentos, e o pré-tratamento F foi o mais eficiente.

Os pré-tratamentos estudados podem-se então ser classificados em termos globais de eficiências na proteção anticorrosiva dos revestimentos (de acordo com o grau de picada apresentado). Sendo a ordem obtida a seguinte (do menos eficiente para o mais eficiente): $A < B < C < D < E < F$.

Conclui-se então, que o tipo de pré-tratamento efetuado na superfície metálica que antecede a aplicação do revestimento híbrido de sol-gel influencia diretamente as propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido de sol-gel, tal como se encontra reportado na literatura [31-33, 35].

4.5 - Ensaio de aderência do revestimento híbrido de sol-gel à liga de alumínio

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência dos pré-tratamentos na aderência do revestimento híbrido de sol-gel ao substrato metálico, uma vez que o bom desempenho de um revestimento de proteção anticorrosivo depende também da sua boa aderência ao substrato metálico.

O ensaio de aderência do revestimento híbrido de sol-gel ao substrato metálico com diferentes pré-tratamentos foi realizado de acordo com norma EN ISO 2409 [56] através do ensaio de quadrícula.

Os resultados obtidos em todos os provetes foram classificados como zero, ou seja, não houve destacamento do revestimento, após a aplicação e descolamento da fita adesiva sobre os provetes. A boa aderência observada entre o revestimento e o substrato metálico poderá estar associada à formação de ligações entre o grupo hidrolisado de alcóxido (Si-OH, Zr-OH) e grupos hidróxido de metais (Me-OH), que se forma por reação de condensação.

5 - Conclusão

Neste capítulo são mencionadas as principais conclusões decorrentes dos estudos desenvolvidas no presente trabalho e apresentadas propostas para desenvolvimento de trabalho futuro.

No âmbito do estudo da influência dos pré-tratamentos na ação anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel, os provetes revestidos e com os diferentes pré-tratamentos demonstraram diferenças de comportamento à corrosão. O desenvolvimento de corrosão, indicado por EIS, foi confirmada com recurso a SEM-EDS, onde se observou o desenvolvimento de corrosão embora em diferentes escalas nos provetes revestidos.

Pelos resultados obtidos por EIS, observou-se que o pré-tratamento F (anodização) foi o que conduziu ao melhor comportamento à corrosão, evidenciado pelos elevados valores de impedância apresentados ao longo dos 28 dias de imersão, seguido do pré-tratamento E (crescimento de óxido). Os provetes do pré-tratamento A (desengorduramento com etanol) foram o que manifestaram uma maior perda de propriedades barreira com o tempo de imersão à solução corrosiva,

Quanto ao comportamento exibido no ensaio corrosão acelerado em atmosfera de nevoeiro salino neutro, não se observaram sinais de corrosão para todos os provetes com exceção do provete do pré-tratamento A, que manifestou logo sinais de corrosão

No que se refere ao comportamento dos provetes revestidos no ensaio de corrosão filiforme, observou-se que este tipo de corrosão não se manifestou em nenhum dos provetes em estudo. Contudo observa-se o desenvolvimento de extensa corrosão por picada, que pode ser devido à presença do ácido clorídrico nas superfícies dos provetes de todos os pré-tratamento excetos do pré-tratamento F. O melhor comportamento foi observado no provete do pré-tratamento F, onde o desenvolvimento de picadas ocorreu apenas no interior das incisões. Nos provetes do pré-tratamento A observou-se o desenvolvimento de picadas mais acentuadas comparativamente aos provetes dos outros pré-tratamentos.

O ensaio de aderência realizado demonstrou que os revestimentos têm o mesmo nível de aderência independentemente do pré-tratamento aplicado.

Os resultados obtidos neste estudo, permitiu concluir sobre a influência dos pré-tratamentos estudados nas propriedades anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel, mostraram que o pré-tratamento mais eficiente foi o ataque ácido seguido da anodização. Consideram-se atingidos os objetivos proposto para a realização deste trabalho

Perspetivas futuras

Os resultados obtidos revelam que os pré-tratamentos aplicados à liga de alumínio, são importantes para a eficácia da proteção anticorrosiva dos revestimentos híbrido de sol-gel na presença de cloretos.

Contudo, o trabalho realizado, deixa vários aspetos em aberto para investigação futura, nomeadamente, o estudo da influência dos pré-tratamentos na ação anticorrosiva dos revestimentos híbridos na presença de solução aquosa de cloretos com diferentes valores de pH, de modo a avaliar o efeito do pH no sistema em estudo.

O estudo da aderência dos revestimentos híbridos após os ensaios de, nevoeiro salino e corrosão filiforme, é também um parâmetro importante a estudar para verificar quais os pré-tratamentos que proporcionam melhor resistência antes e após a realização destes ensaios.

Outro dos pontos a considerar é o estudo de outros tipos de pré-tratamentos, como por exemplo aplicação de revestimentos de conversão, na influência da ação anticorrosiva dos revestimentos híbridos de sol-gel para proteção das ligas de alumínio.

7 - Bibliografia

- [1] Akid, R.; Gobara, M.; Wang, H., Corrosion protection performance of novel hybrid polyaniline/sol–gel coatings on an aluminium 2024 alloy in neutral, alkaline and acidic solutions, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2483–2492
- [2] Ferreira, M.G.S.; Fernandes, J.C.S., Corrosão atmosférica do alumínio. In *Corrosão Atmosférica: Mapas de Portugal*, Editores Almeida, E.M.; Ferreira, M.G.S, INETI, Lisboa (1997) 87-98
- [3] Wang, D.; Bierwagen, G. P., Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327-338
- [4] Zheludkevich, M. L.; Miranda Salvado, I.; Ferreira. M., Sol-gel coating for corrosion protection of metals, *J. Mater Chem.* 15 (2005) 5099-5111
- [5] Poznyak, S.K.; Zheludkevich, M.L.; Raps, D.; Gammel, F.; Yasakau, K.A; Ferreira, M.G.S., Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol–gel coatings on AA2024, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 226-235
- [6] Zheludkevich, M. L.; Serra, R.; Montemor, M. F.; Yaskau, K. A.; Miranda Salvado, I.; Ferreira. M. G. S., Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA 2024 –T3 Corrosion protection performance, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 208-217
- [7] Mirabedini, S.M.; Scantlebury, J.D.; Thompson, G.E.; Moradian, Adhesive strength of powder coated aluminium substrates, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 25 (2005) 484–494
- [8] Mrada, M.; Montemor, M. F.; Dhouibia, L.; Triki, E., Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 264-271
- [9] Critchlow, G.W.; Brewis, D.M., Review of surface pretreatments for aluminium alloys, *Int. J. Adhesion and Adhesives* 16 (1996) 255-275

- [10] Lunder, O.; Olsen B.; Nisancioglu K., Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22 (2002) 143–150
- [11] Pinc, W.; Geng, S.; O’Keefe, M.; Fahrenholtz, W.; O’Keefe, T., Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al 2024-T3, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4061–4065
- [12] European Aluminium Association, disponível em <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/5202.pdf> (acedido em Junho de 2012)
- [13] Valentini, G.;Giulioni, G. C., Civil structures in aluminium, *AL alluminio e leghe* (2000) 121,141-150
- [14] European Aluminium Association, Annual Report 2011 – Activity Report, disponível em www.eaa.net/en/publications/annual-report (acedido em Maio de 2012)
- [15] European Aluminium Association, Sustainability of aluminium in buildings, disponível em www.eaa.net/en/publications/buildings (acedido em Maio de 2012)
- [16] European Aluminium Association, Sustainability of aluminium in buildings, disponível em <http://www.alueurope.eu/about-aluminium/facts-and-figures/> (acedido em Maio de 2012)
- [17] ASM International, aluminium and Aluminium alloys – Specialty handbook, 4th Edition, J. R. Davis (Ed.)(1994), ASM International, Ohio
- [18] Ezuber, H.; El-Houd, A.; El-Shawesh, F., A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, *Materials and Design* 29 (2008) 801–805
- [19] Fontinha, I. R.; *Revestimentos nanoestruturados para protecção de liga de alumínio*, Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2012 (Tese de doutoramento)
- [20] Abelle ,A; Bethencourt, M, Botana, F, J.; Cano, M,J.; Marcos, M., Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions, *Corrosion Science* 45 (2003) 161–180

- [21] European Aluminium Association, disponível em <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/5103.pdf> (acedido em Junho de 2012)
- [22] Álvarez, D.; Collazo, A.; Hernández, M.X.; Nóvoa, R.; Pérez C., Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydroxalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024T3alloys, *Progress in Organic Coatings* 67 (2010) 152–160
- [23] European Aluminium Association, disponível em <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/4704.pdf> (acedido em Junho de 2012)
- [24] Yu, Q.S.; Yasuda, H.K., Protection of aluminum alloys from filiform corrosion by low-temperature plasma interface engineering, *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 217–226
- [25] Zheludkevich, M. L.; Miranda Salvado, I.; Ferreira. M., Sol-gel coating for corrosion protection of metals, *J. Mater Chem.* 15 (2005) 5099-5111
- [26] Hamdy, A. S., Corrosion protection of aluminum composites by silicate/cerate conversion coating, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3786 – 3792
- [27] Palanivel, V.; Huang, Y.; Ooij, W.J.V., 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* 53 (2005) 153–168
- [28] Bierwagen, G. P.; Tallman, D.E., Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 201-201
- [29] Mendoza, A. R.; Corvo, F., Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals, *Corrosion Science* 42 (2000) 1123-1147
- [30] Zandi-zand, R.; Ershad-langroudi, A.; Rahimi, A., Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 286–291
- [31] Benvenuti, V. E.; Moro, C. C.; Costa M. H. T.; Gallas, R. M., MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL, *Quim. Nova*, No. 7 Vo. 32, (2009) 1926-1933

- [32] Hofacker, S.; Mechtel, M.; Mager, M.; Kraus, H., Sol-gel: a new tool for coatings chemistry, *Progress in Organic Coatings* 45 (2002) 159–164
- [33] Dua, Y. J.; Damron, M.; Tang G.; Zheng H.; Chu, C.-J.; Osborne, J. H., Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 226–232
- [34] Zheng, S.; Li, J., Inorganic-organic sol gel coatings for corrosion protection of metals, *J Sol-Gel Sci Technol*, 54 (2010) 174-184
- [35] Álvarez, P.; Collazo, A.; Covelo, A.; Nóvoa, X. R.; Pérez, C., The electrochemical behaviour of sol-gel hybrid coatings applied on AA2024-T3 alloy: Effect of the metallic surface treatment, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 175–183
- [36] Tjong, S.C.; Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R* 45 (2002), 1-88
- [37] Oliver M.S.; Blohowiak, K.Y., Molecular structure and fracture properties of ZrOX/Epoxy silane hybrid films, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 55 (2010) 360–368
- [38] Palanivel, V.; Zhu, D.; Ooij, W. J.V., Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 384-392
- [39] Sá, C., Microscopia electrónica de varrimento, microanálise por raios X e espectroscopia de electrões, in *Corrosão Atmosférica: Mapas de Portugal*, editores Almeida, M. E. e Ferreira, M. G.S, INETI, Lisboa, Portugal, 1998 ver pag e ano.
- [40] Bordziłowski J., Darowicki K., Krakowiak S., Królikowska A., *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 216–219. Ver o título
- [41] Fernandes, J. S., *Electrochemical Impedance Spectroscopy, Short Course in EIS*, November 6-7 (2008), IST, Lisboa
- [42] Chang, B.; Park S., *Electrochemical Impedance Spectroscopy, Annu. Rev. Anal. Chem.* 3 (2010) 207–229
- [43] Apontamentos da aula Estrutura e Caracterização de superfícies e interfaces, 2010/2011, professora Ana Viana, disponível em <http://moodle-arquivo.fc.ul.pt/1011/course/view.php?id=360>

- [44] Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum (1999) 32 143-248
- [45] Mirabedini, S.M.; Thompson, G.E.; Moradian, S.; Scantlebury, J.D., Corrosion performance of powder coated aluminium using EIS, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 112–120
- [46] Kelly, R. G.; Scully, J. R.; Shoesmith, D. W.; Buchheit, R. G., *Electrochemical techniques in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton (2003)
- [47] Quinet, M.; Neveu, B.; Moutarlier, V.; Audebert, P. Ricq, L. Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 46–53
- [48] Rosero-Navarro, N.C.; Pellice, S.A.; Castro, Y.; Aparicio, M.; Durán, A., Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerization, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1897–1903
- [49] Domingues, L.; Fernandes, J.C.S.; Ferreira, M.G.S., ANODIZAÇÃO NÃO POLUENTE DE LIGAS DE ALUMÍNIO, CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS, 22 (2003)
- [50] EN 5773-3(2003)- Aluminium and aluminium alloys- Chemical composition and form of wrought products- part 3: Chemical composition, CEN, Brussels
- [51] Djozan, D.; Armir.Zehni, M., Anodizing of inner surface of long small-bore aluminum tube, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 185-191
- [52] Specifications for a quality label for paint, lacquer and powder coatings on aluminium for architectural applications, 12th Ed, QUALICOAT, Zurich (2009). Disponível em www.qualicoat.net
- [53] Zheludkevich, M. L.; Yasakau, K. A.; Basto, A. C.; Karavai, O. V.; Ferreira, M. G. S., On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings, *Electrochemical Communication*, 9 (2007) 2622-2628

- [54] ISO 9227 (2006) – Corrosion test in artificial atmospheres- Salt spray tests, ISO, Geneva
- [55] ISO 4623-2 (2003). Paints and varnishes – Determination of resistance to filiform corrosion – Part 2: Aluminium substrates, ISO, Geneva
- [56] EN ISO 2409 (2007) Paints and varnishes – Cross-cut test, CEN, Brussels
- [57] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/Lookup.do?N5=All&N3=mode+matc hpartialmax&N4=Tetraet% C3% B3xido+titanium&D7=0&D10=Tetraet% C 3% B3xido+titanium&N1=S_ID&ST=RS&N25=0&F=PR (consultado em Setembro de 2012)

8 - Anexos

8.1 - Condições de anodização

A anodização foi realizada de acordo com os requisitos de QUALANOD [52], marca de qualidade europeia do alumínio anodizado para arquitetura. As condições de anodização foram escolhidas de modo a obter-se uma camada de óxido com uma espessura entre 3-5 μm .

- Solução de 180-220 g/l de H_2SO_4 contendo 5-15 g/l de Al
- Temperatura ambiente (desde que superior a 20°C)
- Densidade de corrente aplicada aprox. $1,5 \text{ A/dm}^2$
- Tempo de imersão 15 min., de forma a obter revestimentos com cerca de $5\mu\text{m}$ de espessura.

8.2 - Determinação do teor de alumínio e a concentração de ácido sulfúrico livre no banho anódico

No fim do processo de anodização determinaram-se o teor de alumínio dissolvido no banho, uma vez que as propriedades e qualidades da camada de óxido formada podem sofrer modificações dependendo do teor de alumínio dissolvido. De acordo com as diretivas da QUALANOD [52], a concentração de H_2SO_4 livre não deve ser superior a $200 \text{ g/L} \pm 10 \text{ g/L}$ e o teor de alumínio não deve ser superior a 20 g/L mas, de preferência, entre 5 a 15 g/L .

8.2.1 – Procedimento para determinação do teor de alumínio e a concentração de ácido sulfúrico livre no banho anódico [52]

Determinação do teor de ácido sulfúrico total

Pipetam-se 10 ml do banho e diluem-se a 100 ml. Pipetam-se 10 ml da solução diluída, adicionam-se algumas gotas de fenolftaleína e titula-se como NaOH N/5 até aparecimento de coloração rosa (B.ml).

$$\text{Teor de H}_2\text{SO}_4 \text{ Total (g/L)} = 9,8 \cdot B$$

Determinação do teor de ácido sulfúrico livre

Pipetam-se 10 ml da solução diluída, adicionam-se 20 ml de fluoreto de potássio a 50% e algumas gotas de azul de bromotimol, titula-se com NaOH N/5 até aparecimento de coloração azul (C.ml).

$$\text{Teor de H}_2\text{SO}_4 \text{ livre (g/L)} = 9,8 \cdot C$$

Determinação do alumínio

Teor em alumínio determina-se por diferença a partir dos teores de ácido sulfúrico total e livre.

$$\text{Teor de alumínio (g/L)} = 1,8 (B - C)$$

Na tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos

Tabela 8 – Valores do teor de ácido sulfúrico e do alumínio dissolvido no banho anódico.

Ácido sulfúrico total (g/L)	Ácido sulfúrico livre (g/L)	Alumínio (g/L)
236,16	146,17	16,56

Os resultados obtidos encontravam-se dentro das recomendações pela diretiva da QUALANOD [52].

8.3 – Espectros de impedância representativos do comportamento dos provetes revestidos analisados ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M.

8.3.1 – Provette do pré-tratamento A, réplica b.

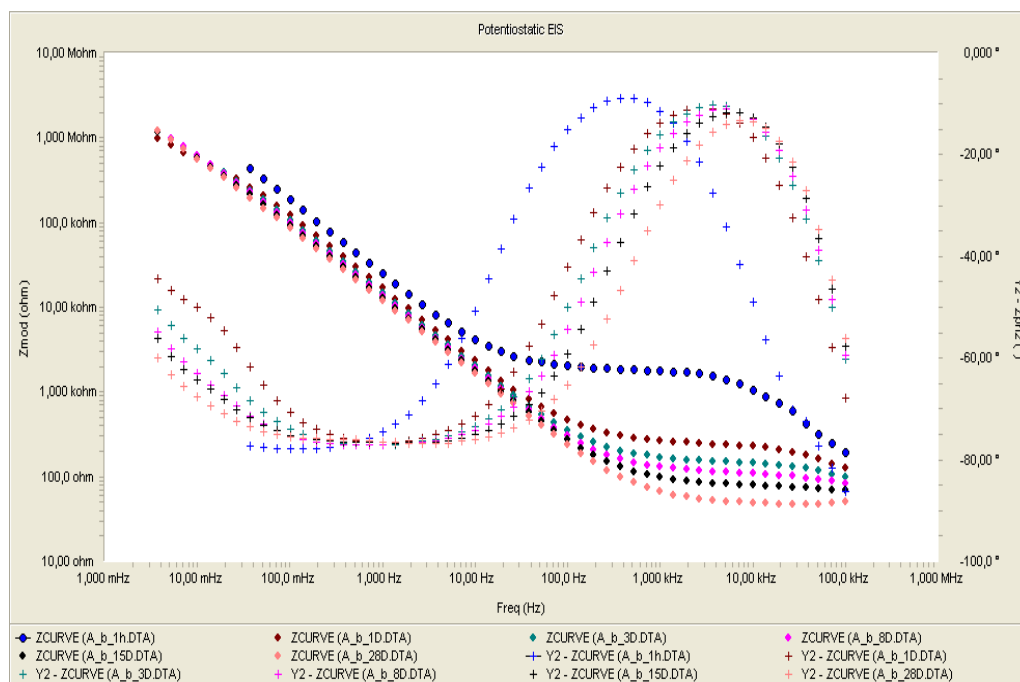


Figura 43 – Espectros de impedância do provete A ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.2 - Provetes do pré-tratamento B, réplica b.

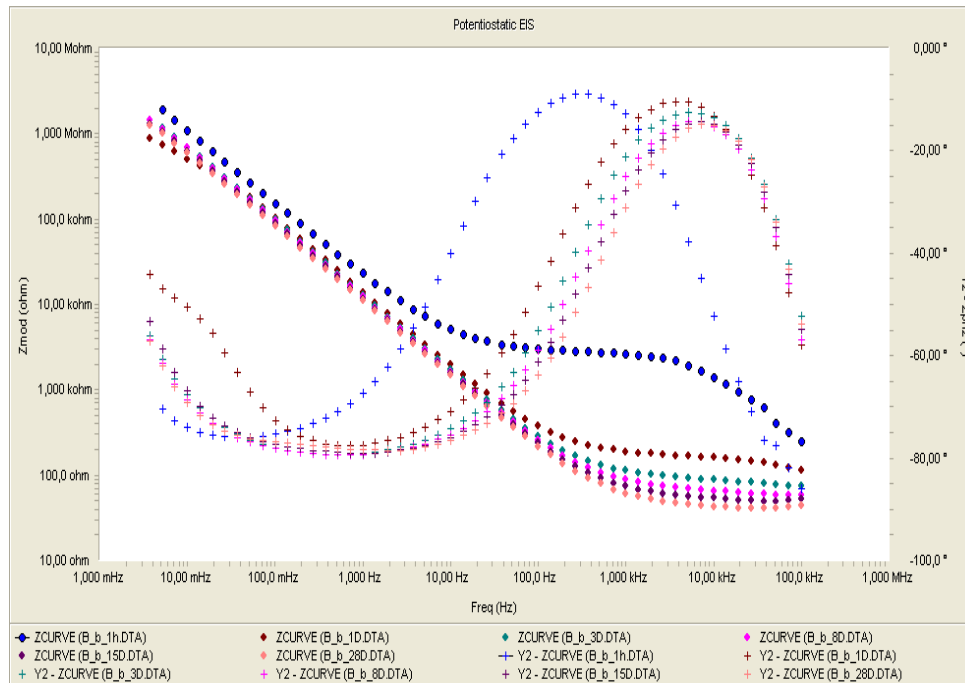
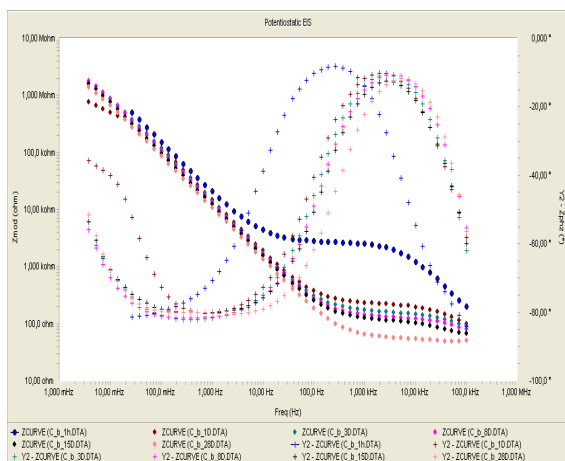


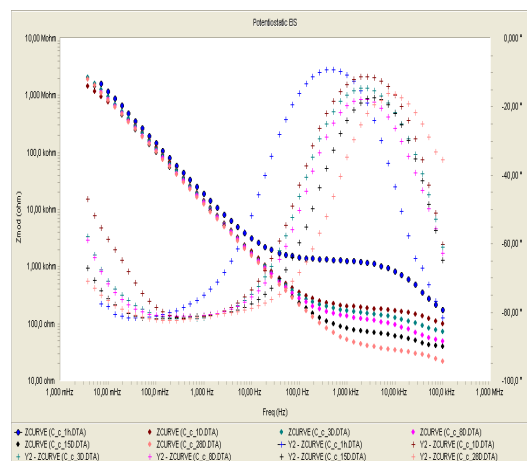
Figura 44 - Espetros de impedância do provete B ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.3 - Provetes dos pré-tratamentos C, réplicas b, c, d.

Replica b



Replica c



Replica d

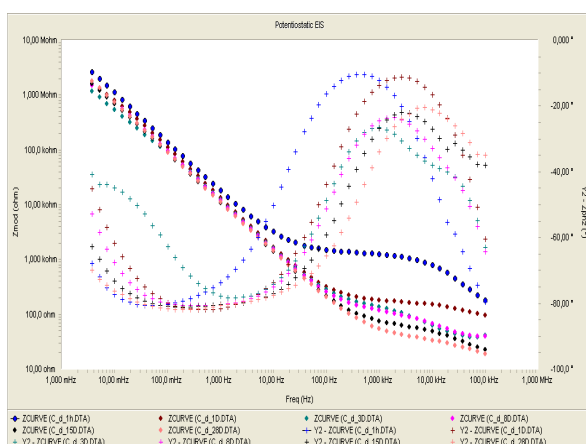
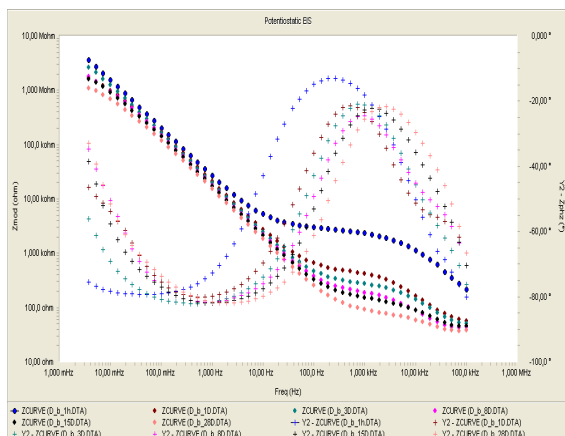


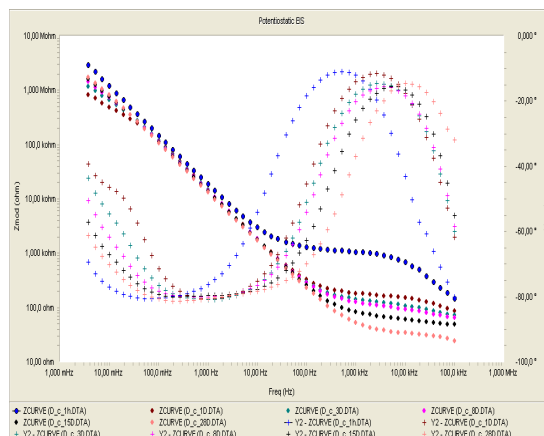
Figura 45 - Espectros de impedância do provete C ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.4 - Provetes dos pré-tratamentos D, réplicas b, c, d.

Replica b



Replica c



Replica d

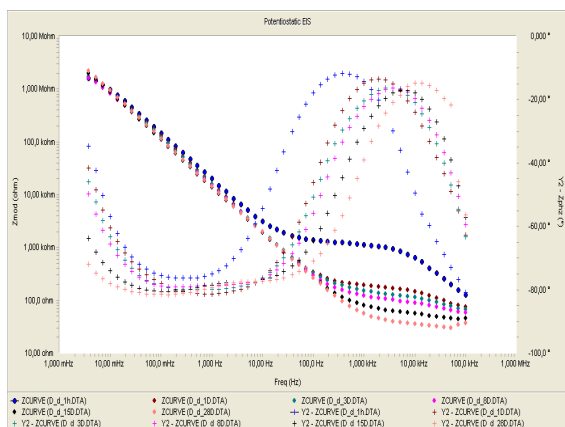
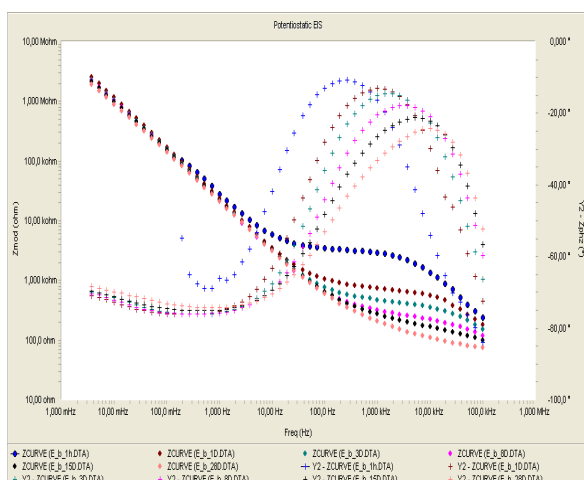


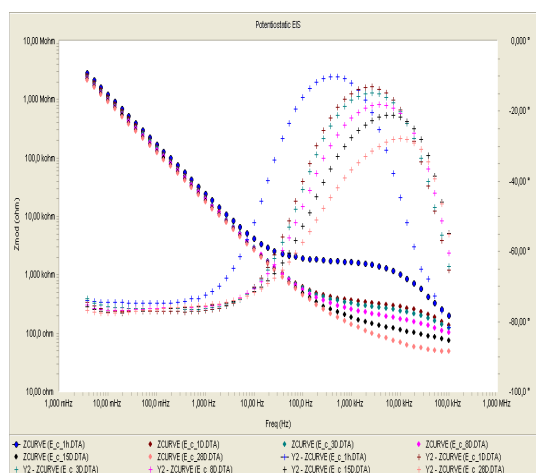
Figura 46 - Espectros de impedância do provete D ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.5 - Provetes dos pré-tratamentos E, réplicas b, c, d.

Replica b



Replica c



Replica d

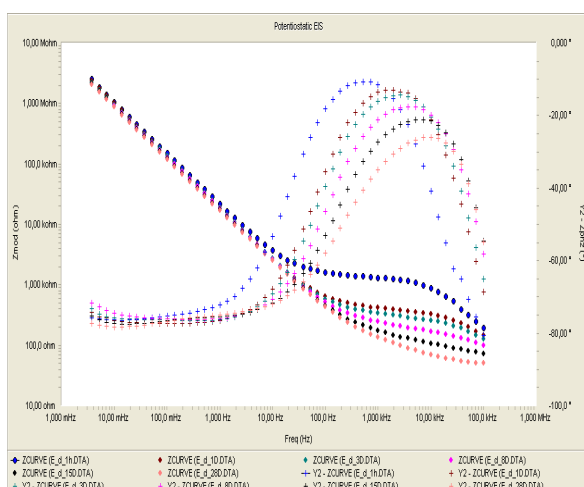
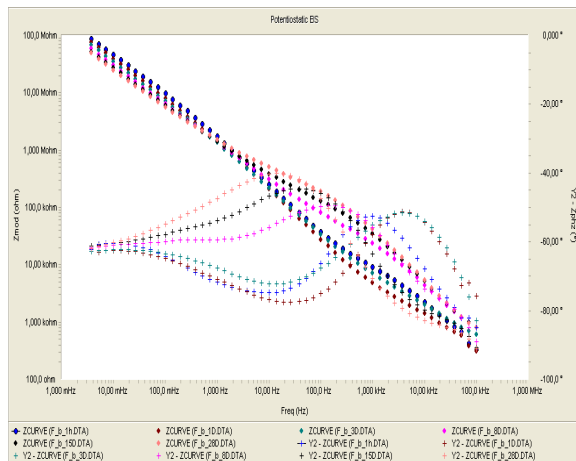


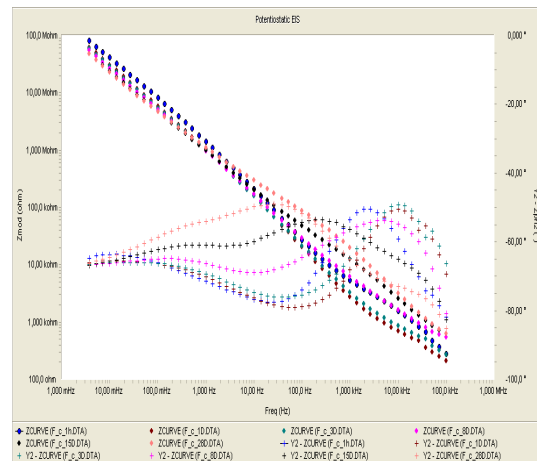
Figura 47 - Espectros de impedância do provete E ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.6 - Provetes dos pré-tratamentos F, réplicas b, c, d.

Replica b



Replica c



Replica d

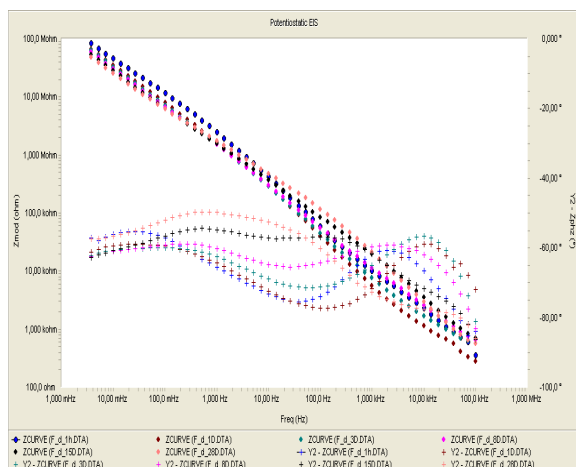


Figura 48 - Espetros de impedância do provete F ao longo dos 28 dias de imersão numa solução de NaCl 0,5 M

8.3.7 – Comparação dos diferentes provetes revestidos, para as réplicas b, c, d

8.3.7.1 – Réplica b

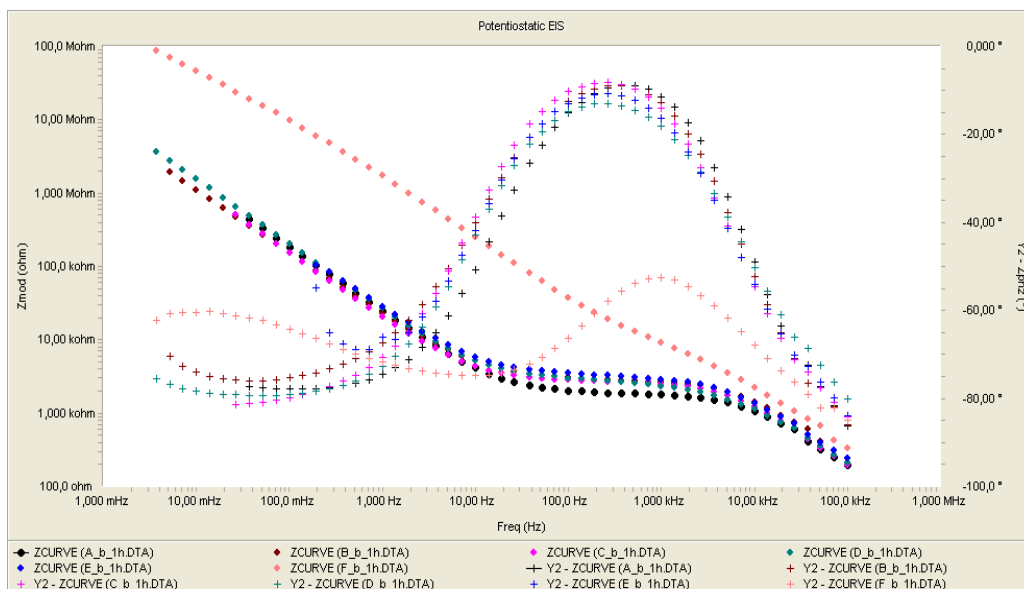


Figura 49 - Espectros de impedância para os diferentes provetes revestidos no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

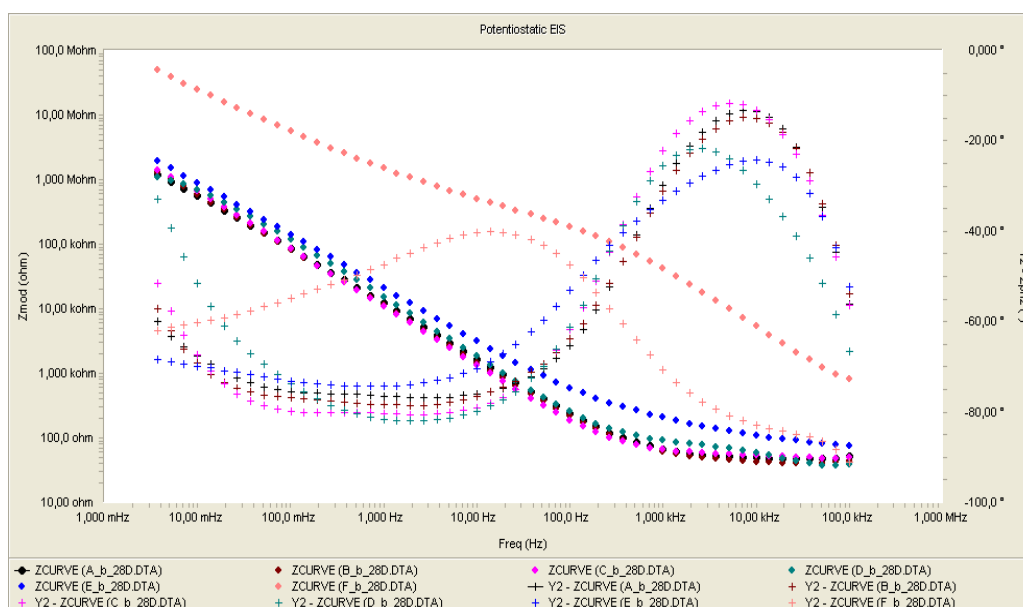


Figura 50 - Espectros de impedância para os diferentes provetes revestidos no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

8.3.7.1 – Réplica c

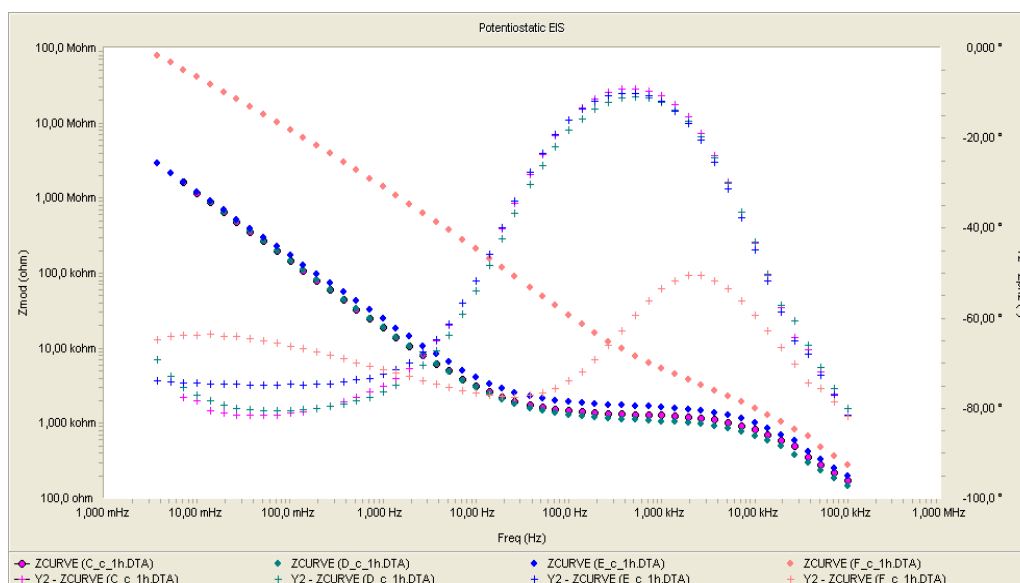


Figura 51 - Espectros de impedância para os provetes C, D, E, F no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

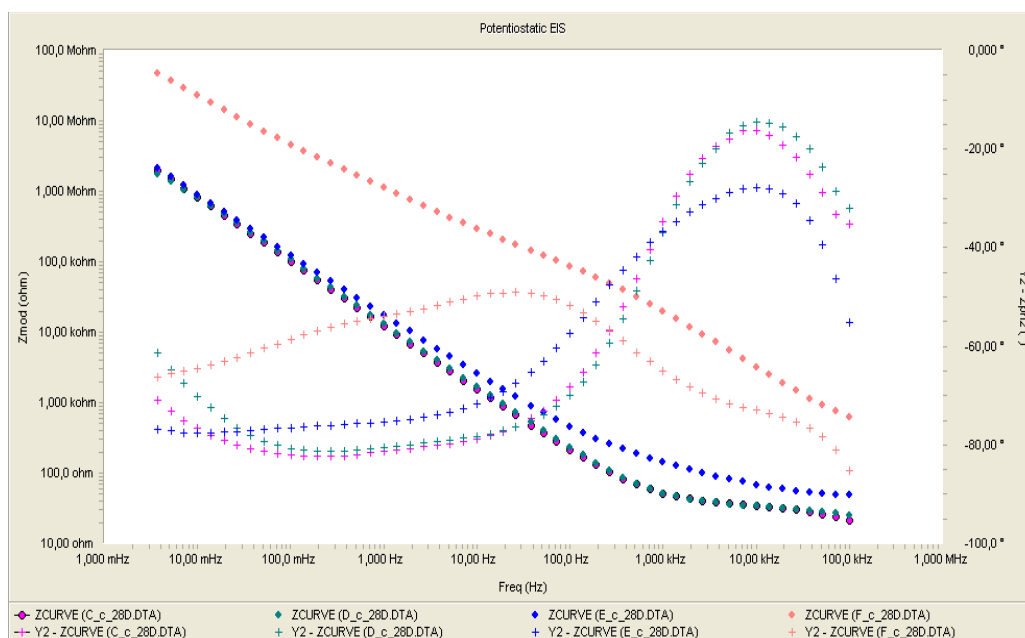


Figura 52 - Espectros de impedância para os provetes C, D, E, F no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

8.3.7.1 – Réplica d

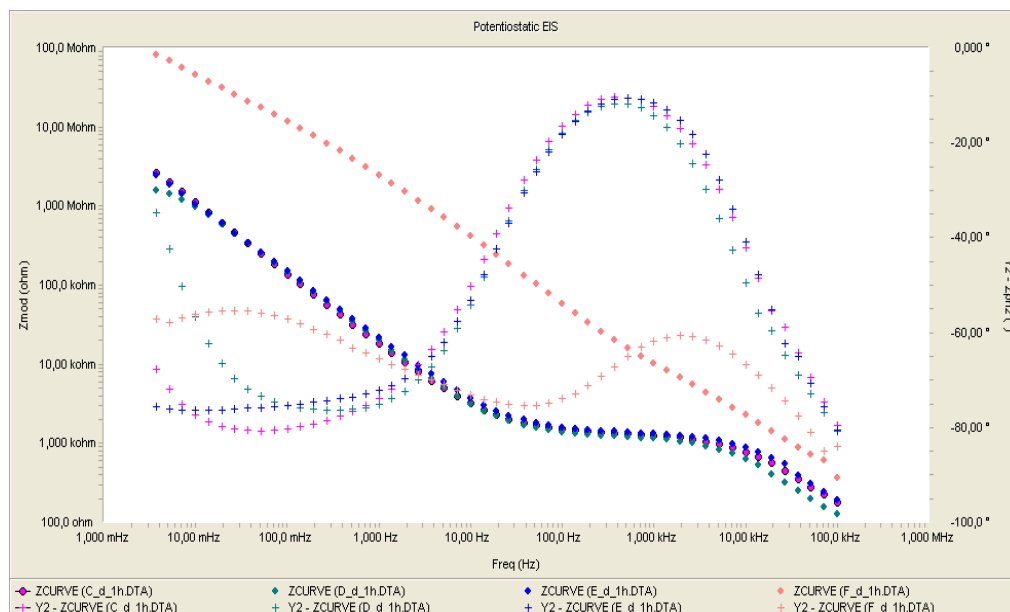


Figura 53 - Espectros de impedância para os provetes C, D, E, F no início da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

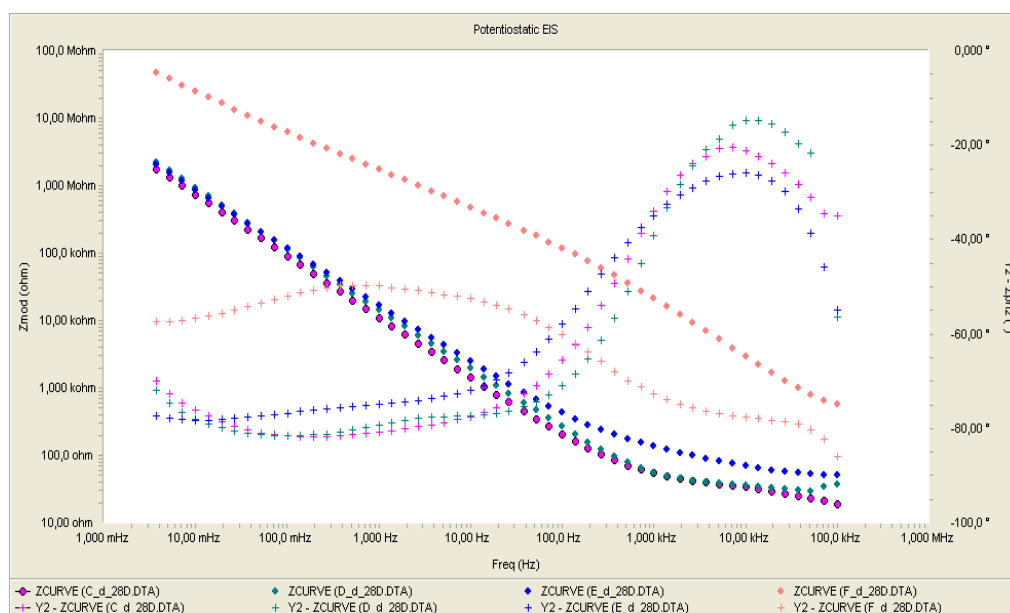


Figura 54 - Espectros de impedância para os provetes C, D, E, F no fim da imersão numa solução de NaCl 0,5M.

8.4 – Resultados do ajuste aos espectros de EIS obtidos para os provetes revestidos ao longo dos 28 dias de imersão.

As tabelas 9-11 apresentam valores médios dos parâmetros estimados através do ajuste numérico dos circuitos equivalentes apresentados nas figuras 24-26, aos vários espectros de impedâncias obtidos ao longo do tempo de imersão para os provetes revestidos com pré-tratamentos

Tabela 9 - Valores médios de resistência dos revestimentos de sol-gel estimado pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos

R_{sg} (ohms*cm ²)												
tempo (dias)	Provetes											
	A	desv	B	desv	C	desv	D	desv	E	desv	F	desv
0	1,71E+03	2,18E+02	2,33E+03	7,02E+02	1,35E+03	6,78E+02	1,90E+03	8,18E+02	2,41E+03	1,00E+03	7,39E+03	2,74E+03
1	4,47E+02	1,67E+02	1,67E+02	2,33E+00	1,86E+02	3,33E+01	3,23E+02	1,73E+02	6,54E+02	3,46E+02	1,90E+03	8,09E+02
3	1,46E+02	1,33E+01	1,13E+02	1,99E+01	1,53E+02	2,59E+01	1,95E+02	7,55E+01	4,46E+02	1,68E+02	2,18E+03	1,22E+03
8	1,08E+02	1,02E+01	7,68E+01	1,20E+01	1,26E+02	1,19E+01	1,53E+02	5,38E+01	2,68E+02	4,12E+01	1,46E+03	9,35E+02
15	7,44E+01	1,21E+01	6,23E+01	1,06E+01	6,82E+01	2,52E+01	1,01E+02	4,63E+01	1,98E+02	6,20E+01	7,51E-01	5,73E-01
28	4,45E+01	9,76E+00	4,37E+01	8,49E-02	4,01E+01	1,09E+01	5,68E+01	2,67E+01	1,15E+02	2,73E+01	5,18E-01	6,21E-01

Tabela 10 - Valores médios de resistência da camada de óxido estimado pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos

R_{ox} (ohms*cm²)												
tempo (dias)	Provetes											
	A	desv	B	desv	C	desv	D	desv	E	desv	F	desv
0											1,65E+07	8,77E+06
1	3,97E+06	1,86E+06	1,67E+06	5,69E+05	2,96E+05	3,49E+05	2,76E+06	2,09E+06	1,73E+07	3,87E+07	5,34E+06	3,21E+06
3	1,32E+06	1,75E+06	3,69E+06	2,32E+05	3,72E+06	1,64E+06	3,47E+06	1,88E+06	1,74E+07	2,63E+07	1,04E+07	6,90E+06
8	1,44E+06	9,27E+05	8,96E+05	1,27E+06	4,26E+06	8,50E+05	2,38E+06	8,67E+05	3,00E+07	5,54E+09	3,18E+04	3,45E+04
15	1,88E+06	1,75E+06	1,08E+06	1,53E+06	7,57E+06	2,72E+06	4,35E+06	3,00E+06	4,68E+07	9,81E+12	1,31E+05	6,84E+04
28	1,64E+06	1,86E+06	6,19E+05	8,75E+05	7,60E+06	5,63E+06	9,59E+06	1,35E+07	3,04E+07	4,60E+15	5,50E+05	4,70E+05

Tabela 11 - Valores médios do parâmetro Q do revestimento híbrido de sol-gel pelo ajuste aos espectros de EIS obtidos dos provetes revestidos e

Q _{sg} (ohms*cm ²)												
tempo (dias)	Provetes											
	A	desv	B	desv	C	desv	D	desv	E	desv	F	desv
0	2,27E-08	5,66E-10	2,51E-08	2,51E-08	3,93E-08	5,06E-09	1,29E-07	1,03E-07	4,19E-08	1,54E-08	2,28E-08	6,86E-09
1	8,25E-07	4,44E-07	3,28E-08	1,62E-08	6,61E-07	1,14E-06	9,16E-07	5,45E-07	8,59E-08	7,40E-09	4,38E-08	1,38E-08
3	4,18E-08	2,05E-08	8,74E-08	3,37E-08	2,09E-06	2,85E-06	4,13E-07	1,22E-07	2,84E-07	2,55E-07	2,80E-08	2,01E-08
8	3,27E-08	1,69E-08	3,13E-08	2,66E-09	1,30E-06	9,77E-07	1,71E-06	1,64E-06	5,34E-07	1,12E-07	2,55E-09	3,47E-10
15	2,83E-08	6,33E-09	2,90E-08	5,39E-09	1,18E-06	8,20E-07	1,09E-06	1,12E-06	1,00E-06	6,36E-07	8,44E-08	3,62E-08
28	1,15E-06	1,58E-06	3,79E-08	5,66E-10	1,12E-06	9,35E-07	1,35E-06	1,35E-06	8,08E-07	5,02E-07	7,11E-08	3,35E-08

8.5 – Exemplos de ajuste efetuados aos espectros obtidos

Nas figuras 54 e 55 são apresentadas a título de exemplo, o ajuste efetuado aos espectros de impedância dos provetes em estudo, que resultaram valores de resistência e do parâmetro Q apresentados nas tabelas 12-13, utilizando os circuitos II da figura 24 e IV da figura 26 respetivamente.

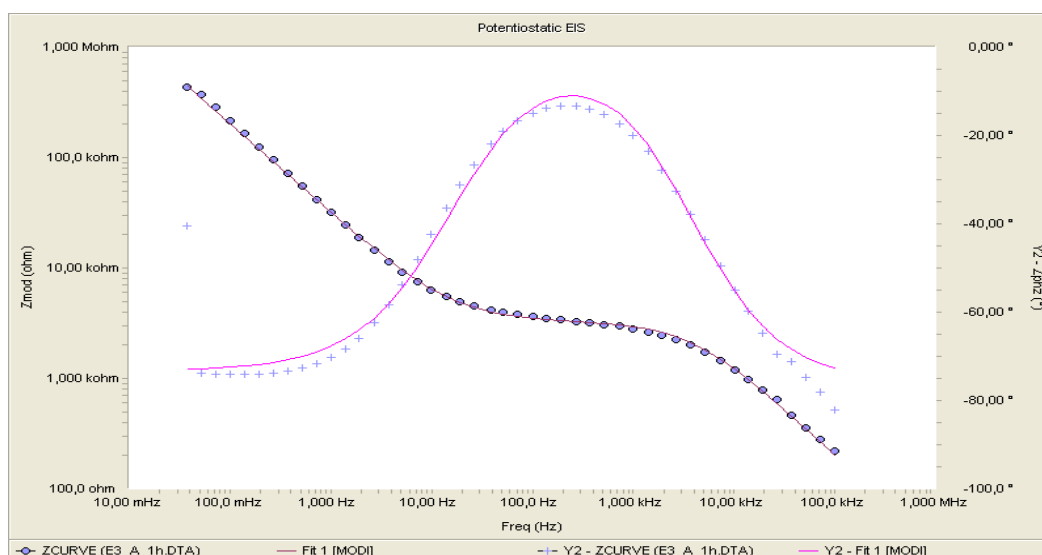


Figura 55 - Espectros de impedância para o provete do pré-tratamento E e o respetivo ajuste.

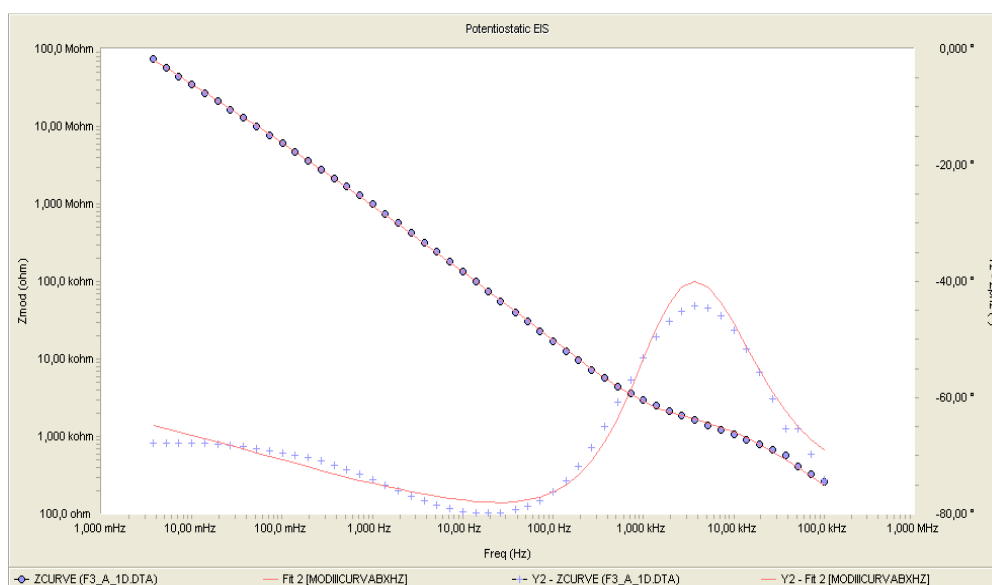


Figura 56 - Espectros de impedância para o provete do pré-tratamento F e o respetivo ajuste.

8.6 - Segurança na realização dos ensaios

Neste capítulo indicam-se as regras a seguir nos laboratórios do LNEC/LEMRI (Laboratório Nacional de Engenharia Civil/ Laboratório de Ensaios de Materiais e Revestimentos Inorgânicos (laboratório acreditado)) de modo a garantir a não só a nossa segurança como também de a segurança de todos.

A segurança é um conjunto de ações e dos recursos utilizados para proteger algo ou alguém, deste modo é necessário ter em atenção e cumprir as medidas de segurança de modo a proporcionar condições de segurança individual e coletiva. No LNEC existe um conjunto de meios disponíveis para que os funcionários possam trabalhar em condições de segurança, sendo que, estes são complementados com aplicação de algumas regras básicas de trabalho em laboratório, nomeadamente: a utilização de equipamentos de proteção individual (EPIs) (bata, luvas, óculos de proteção, etc.) e de equipamentos de proteção coletiva (EPCc) (*Hotte*, luva-olhos, chuveiro, extintores, etc.) adequada ao tipo de ensaio que estão a realizar.

A limpeza e a arrumação dos materiais utilizados durante a execução dos ensaios é da competência de pessoal de limpeza designado para o efeito. O material de vidro é colocado, após a passagem por água da rede, num tabuleiro existente para o efeito na respetiva sala, no caso de outras matérias de vidro, tais como buretas e varetas a limpeza executada pelo próprio executante e arrumados nos respetivos lugares.

8.7 - Orçamento

Na realização deste trabalho experimental utilizou-se reagentes e material que já se encontravam no laboratório, contudo estes tiveram um custo.

Nas tabelas abaixo apresentadas estão representados os custos atuais estimados dos reagentes utilizados.

Tabela 12 - Custo dos reagentes [57]

Reagentes	Marca	Preço €/unidade	Quantidade utilizada	Custo /€
GPTMS	Aldrich®	120,3 /500 mL	15 mL	3,61
TPOZ	Aldrich®	28,5/ L	7,5 mL	0,22
Etacac	Aldrich®	33,7/2,5 L	7,5 mL	0,10
Ácido sulfúrico concentrado	Panreac	0,0048/mL	113,2 mL	0,54
Etanol	Riedel-de Haën®	0,0063/mL	3 L	18,9
POH	Merck®	82,4/2 L	15 mL	0,61
HNO ₃	Aldrich®	74/10 L	1 L	7,4
NaOH	Riedel-de Haën®	83,40/kg	250 g	20,85
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16 H ₂ O	Aldrich®	12,20/ 250 g	116,8 g	5,7
			Total	57,93

O custo total dos reagentes sem IVA é de 57,93 €

As caracterizações por de SEM foram realizadas com os equipamentos pertencentes ao LNEC, esta técnica tem um custo de 150 €/h para os utilizadores exteriores à LNEC e 500 € por amostras com ficha técnica emitida pela técnica executante do LNEC. Visto que o trabalho foi desenvolvido no âmbito da dissertação do mestrado, pelo que não tiveram custos.

Neste estudo económico não foram contabilizados os gastos gerados com a utilização da eletricidade e a água