

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Viviane Dalmoro

**REVESTIMENTOS A BASE DE TEOS COM INCORPORAÇÃO DE ÁCIDOS
FOSFÔNICOS COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA LIGAS DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Denise Schermann Azambuja

Porto Alegre, agosto/2009.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto/2007) e (agosto/2009), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Denise Schermann Azambuja. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lurdes Muller

Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Denise Schermann Azambuja pela orientação e amizade.

Ao prof João Henrique Zimmoch dos Santos pela ajuda em todas as técnicas não-eletróquímicas.

À minha família pelo apoio.

Aos colegas de Laboratório pela agradável convivência.

Às minhas amigas Fernanda Trombetta da Silva, Yara Patrícia da Silva, Kátia Castagno, Letícia Guerreiro Trindade, Fabiana Nogueira Grosser, Patrícia dos Santos Côrrea, Tanara Magalhães Campos pelos importantes momentos de diversão.

SÚMARIO

Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tabelas.....	XII
Lista de Abreviaturas	XIV
Resumo.....	XVI
Abstract.....	XVII
Introdução.....	1
Capítulo I Estudo de revestimentos TEOS/ácido fosfônicos para a proteção contra corrosão da liga AA1100	
I.1 Revisão bibliográfica.....	3
I.1.1 Revestimentos de silano.....	3
I.1.1.1 Parâmetros que influenciam a deposição de silano.....	6
I.1.1.1.1 Composição do banho.....	6
I.1.1.1.2 Tempo de hidrólise.....	7
I.1.1.1.3 Pré-tratamento.....	7
I.1.1.1.4 Tempo e temperatura de cura.....	7
I.1.1.2 Revestimentos de silanos depositados em ligas da série 1000 e liga AA1100.....	8
I.1.1.3 Revestimentos a base de TEOS.....	9
I.1.2 Ácidos fosfônicos.....	10

I.2 Procedimento experimental.....	14
I.2.1 Materiais.....	14
I.2.2 Preparação dos banhos.....	14
I.2.3 Processo de revestimento.....	16
I.2.4 Caracterização dos revestimentos.....	16
I.2.4.1 Técnicas eletroquímicas.....	16
I.3.2.2 Técnicas de análise de superfície.....	17
I.3 Resultados e discussões.....	18
I.3.1 Comportamento da liga AA1100 não revestida.....	18
I.3.2 Comportamento da liga AA 1100 revestida com TEOS.....	22
I.3.3 Efeito da concentração do ácido aminotrimetilenofosfônico - ATMP	25
I.3.4 Efeito da concentração do ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico – EDTPO.....	30
I.3.5 Comparação entre os revestimentos.....	34
I.4 Conclusões.....	36

Capítulo II Estudo de revestimentos TEOS/ácido fosfônicos para a proteção contra corrosão da liga AA2024

II.1 Revisão bibliográfica.....	37
II.1.1 AA 2024-T3.....	37
II.1.2 Revestimentos de silano aplicados na AA2024.....	41
II.2 Procedimento experimental.....	45
II.2.1 Preparação do substrato.....	45

II.2.2	Preparação dos revestimentos.....	45
II.2.3	Caracterização dos revestimentos.....	46
II.2.3.1	Técnicas eletroquímicas.....	46
II.2.3.2	Técnicas de análise de superfície.....	47
II.2.3.3	Espectroscopia de infravermelho (IV).....	47
II.2.3.4	Medidas de espessura.....	47
II.3	Resultados e discussões.....	48
II.3.1	Estudo da liga AA2024-T3 não revestida.....	48
II.3.1.1	Caracterização eletroquímica.....	48
II.3.1.2	Caracterização da superfície.....	51
II.3.2	Efeito do pré-tratamento da liga na deposição de TEOS/ácido fosfônico.....	53
II.3.2.1	Caracterização eletroquímica.....	53
II.3.2.2	Caracterização da superfície.....	66
II.3.3	Efeito da concentração de ATMP no desempenho dos revestimentos TEOS/ATMP.....	70
II.3.3.1	Caracterização eletroquímica.....	70
II.3.3.2	Caracterização da superfície.....	76
II.3.4	Efeito da concentração de EDTPO no desempenho dos revestimentos TEOS/EDTPO.....	80
II.3.2.1	Caracterização eletroquímica.....	80
II.3.2.2	Caracterização da superfície.....	86
II.3.5	Efeito do tempo de hidrólise para o sol-gel TEOS/EDTPO.....	89
II.3.5.1	Caracterização eletroquímica.....	89
II.3.5.2	Acompanhamento do tempo de hidrólise através de IV.....	90

II.3.6 Comparação entre revestimento EDTPO, TEOS e TEOS/EDTPO.....	92
II.3.7 Incorporação de nanopartículas de sílica ao sol-gel TEOS/EDTPO.....	94
II.4 Conclusões.....	97
III Conclusão geral.....	98
IV Referências.....	99
V Anexo.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da deposição de silano na superfície metálica. ⁷	4
Figura 2: Esquema do filme formado por (a) bissilanos e (b) monosilanos proposto por Zhu e van Ooij. ²⁷	5
Figura 3: Representação da permeabilidade do revestimento BTSE sobre alumínio quando imerso em solução de cloreto. ²⁸	6
Figura 4: Esquema da interação do grupo fosfônico com a superfície do óxido de alumínio. ⁵¹	12
Figura 5: Representação esquemática da ligação entre o silano funcionalizado com fosfônico e a superfície do magnésio. ¹⁷	12
Figura 6: Estrutura molecular (a) EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) e (b) ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico).....	14
Figura 7: Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b) para a liga AA1100 após (□) 1h, (○) 24h, (△) 48h, (▼) 7 dias, (◇) 15 dias, (▲) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	18
Figura 8: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga nua AA1100 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	20
Figura 9: Diagramas de (a) Bode e (b) Nyquist para o branco após (□) 1h, (○) 24h, (△) 48h, (▼) 7 dias, (◇) 15 dias, (◀) 30 dias, (▶) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ (c) diagrama de Nyquist para os tempos de (□) 1h, (○) 24h, (△) 48h de imersão.....	23
Figura 10: Diagramas de Bode da liga AA1100 com os revestimentos de TEOS com incorporação de (□) 5,00x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ de ATMP, (○) 5,00x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ de ATMP, (△)5,00x10 ⁻³ molL ⁻¹ de ATMP após 1h (a), 24h (b), 48h (c), 7 dias (d), 15 dias(e) e 30dias(f) de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	26
Figura 11: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10 ⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP após 24h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	28
Figura 12: Diagramas de Bode para a liga AA1100 com os revestimentos de TEOS com incorporação de (■) 3,75x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ de EDTPO, (▲) 3,75x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ de EDTPO após 1h	

(a), 24h (b), 48h (c), 7 dias (d), 30 dias(e) e 50dias(f) de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	31
Figura 13: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga AA1100 com os revestimentos TEOS/3,75x10 ⁻⁵ EDTPO e TEOS/3,75x10 ⁻⁴ após 24h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	32
Figura 14: Curva de polarização catódica (a) e anódica (b) para a liga AA1100 com os revestimentos: branco (--); TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP (--); TEOS/5,00x10 ⁻³ ATMP (-); TEOS/3,75x10 ⁻⁵ EDTPO (-) e TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO (-), imersos por 24h em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	34
Figura 15: Microscopia de força atômica da liga nua (a) e do revestimento TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP (b) antes da imersão na solução de cloreto.....	35
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura da liga AA1100 com os revestimentos (a) branco e (b) TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP antes da imersão na solução de cloreto.....	35
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura de uma área típica da superfície da liga AA2024-T3mostrando a distribuição e o tipo de partículas. As partículas com formato arredondado (<i>round particles</i>) referem a Al-Cu-Mg e as com formato irregular (<i>Irregularly shapes particles</i>) a Al-Cu-Fe-Mn. ⁶⁵	39
Figura 18: Comparação da mesma área da superfície (a) antes e (b) após imersão em NaCl 0,5 mol L ⁻¹ por 24h. ⁶⁵	39
Figura 19: Curva de polarização da área contendo o intermetálico AlCuMg (curva pontilhada – <i>AlCuMg inclusion</i>), AlCuFeMn (curva escura - <i>AlCuFeMn inclusion</i>) e de uma área sem nenhum intermetálico na superfície da liga ⁶⁶ em NaCl 1 mol L ⁻¹ a 1 mV s ⁻¹	40
Figura 20: Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al ₂ CuMg na liga AA2024-T3. ⁷⁰	41
Figura 21: Diagramas de Bode e Nyquist para a liga AA2024-T3 após (■) 1h, (●) 24h, (▲) 48h, (▼) 72h, (◆) 7 dias, (□) 15 dias, (○) 30 dias e (Δ) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	49
Figura 22: Circuito elétrico equivalente utilizado para simular os dados experimentais da liga AA2024 após 1h de imersão em 0,05 molL ⁻¹ NaCl.....	50
Figura 23: Circuito elétrico equivalente utilizado para simular os dados experimentais da liga AA2024 após 24h de imersão em 0,05 molL ⁻¹ NaCl.....	50

Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 antes da imersão em solução de NaCl.....	52
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 após 48h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	52
Figura 26: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4(■), aacnTN4(●), nTN4(▲) após 1h (a), 24h (b), 48h (c), 72h (d), 7 dias(e) e 15 dias (f) de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	54
Figura 27: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4(■), aacnTN4(●), nTN4(▲) após 30dias(a) e 50dias(b) de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	55
Figura 28: Diagramas de Bode e de Nyquist para a liga AA2024-T3 com revestimentos MPTN4(■), aacTN4(●), aacnTN4(◆), nTN4(▲) após 1h, 48h e 15 dias de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	58
Figura 29: Circuito elétrico equivalente usado para analisar os dados experimentais das amostras aacTN4, nTN4 e aacnTN4 a partir de 24h de imersão.....	59
Figura 30: Evolução das capacitâncias e das resistências da alta e da baixa frequência para o filmes aacTN4(■) aacnTN4 (●) e nTN4 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05mol.L ⁻¹ ...	62
Figura 31: Evolução das resistências da alta e baixa frequência para o filmes aacnTN4 (●) e nTN4 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05mol.L ⁻¹	62
Figura 32: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico -0,3V(ECS) para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4 após 24h de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	65
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filme aacTN4 antes da imersão.....	66
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes nTN4 (a) aacnTN4 (b) antes da imersão.....	67
Figura 35: Microscopia de varredura para a liga AA2024 com o filme aacTN4(a) aacnTN4 (b) e nTN4 (c) após 48h de imersão em 0,05mol.L ⁻¹ NaCl.....	68
Figura 36: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes aacTN5 (■), aacTN4 (●) e aacTN3(▲) após 1h (a) e 24h (b) de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	70

Figura 37: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes aacTN5 (■), aacTN4 (●) e aacTN3 após (▲) 48h (a), 72h (b), 7 dias (c), 15 dias (d) e 30dias (e) de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	71
Figura 38: Evolução das capacitâncias e das resistências da baixa e da alta frequência para os filmes aacTN5(■) aacTN4 (●) e aacTN3 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	74
Figura 39: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico -0,3V para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN5, aacTN4 e aacTN3 após 24h de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	76
Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes aacTN3 (a) aacTN5 (b) antes da imersão.....	77
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes aacTN3 (a) aacTN5 (b) após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	77
Figura 42: Espectros de EDS para a liga AA2024 com o filmes aacTN3 (a) e aacTN5 (b) após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	78
Figura 43: Espectros de EDS para a liga AA2024 com o filme aacTN5 após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	78
Figura 44: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTE4(■), aacTE5(●) após 1h (a) e 24h (b) de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	80
Figura 45: Diagramas de Bode para os revestimentos aacTE4 (■) e aacTE5 (●) após 48h (a), 72h (b), 7 dias(c) e 15 dias (d) 30dias (e) e 50dias (f) de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	81
Figura 46: Evolução das capacitâncias e das resistências da alta e da baixa frequência para a liga com os filmes aacTE4(■) e aacTE5 (●) com tempo de imersão em NaCl 0,05 mol.L ⁻¹	84
Figura 47: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico -0,3V para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTE4 e aacTE5 após 24h de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	86
Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura para a liga com o filmes aacTE4 (a) aacTE5 (b) antes da imersão.....	86
Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura para a liga com o filmes aacTE4 (a) aacTE5 (b) após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	87

Figura 50: Espectros de EDS para a liga com o filmes aacTE4 (a) aacTE5 (b) após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	88
Figura 51: Evolução da resistência medida a 10 mHz (R _{10mHz}) para os filmes obtidos a partir do banho TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO após 6h (■), 24h(●), 48h(▲) e 72h(▼) de hidrólise.....	89
Figura 52: Espectros no IV do banho TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO após 6h e 48h de hidrólise.....	90
Figura 53: Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b e c) para a liga nua AA2024 e com os revestimentos aacTE4, aacEDTPO curado, aacEDTPO sem cura e aacbranco após 1h de imersão em 0,05molL ⁻¹ NaCl.....	93
Figura 54: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com o filmes aacTE4ns ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de log Z em função de log f) após (■)1h, (●)24h,(▲)48h, (▼)72h, (◆)7dias e (+)15dias de imersão em NaCl 0,05mol.L ⁻¹	94
Figura 55: Diagramas de Bode ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de log Z em função de log f) para a liga AA2024-T3 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns após 1h, 24h e 48h após imersão em NaCl 0,05mol.L ⁻¹	95
Figura 56: Diagramas de Bode ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de log Z em função de log f) para a liga AA2024-T3 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns após 72h, 7 dias e 15 dias após imersão em NaCl 0,05mol.L ⁻¹	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da liga AA1100 (% em massa) ⁵⁷	14
Tabela 2: Composição dos banhos de silano utilizados.....	15
Tabela 3: pH dos banhos de silano após 1e 72 horas de hidrólise.....	16
Tabela 4: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	20
Tabela 5: Valores de resistência medida em 10 mHz (R _{10mHz}) para a liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10 ⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP ao longo do tempo de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	27
Tabela 6: Dados do circuito equivalente para liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10 ⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP após 24 horas de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	28
Tabela 7: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 com o revestimento TEOS/5,00x10 ⁻³ ATMP após 24 horas de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	29
Tabela 8: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 com os revestimentos TEOS/3,75x10 ⁻⁵ EDTPO e TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO após 24 horas de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	33
Tabela 9: Composição química das ligas de alumínio 2024-T3 (% em massa) ⁵⁷	37
Tabela 10: Distribuição das partículas por tipo químico. ⁽⁶⁴⁾	38
Tabela 11: Dados do circuito equivalente para a liga AA2024 após 1h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	50
Tabela 12: Dados do circuito equivalente para a liga AA2024-T3 após 24h, 48h, 72h, 7dias, 15dias, 30dias e 50dias de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	51
Tabela 13: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme nTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	60
Tabela 14: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacnTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	60

Tabela 15: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05mol L ⁻¹	61
Tabela 16: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento aacTN4.....	69
Tabela 17: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento aacnTN4.....	69
Tabela 18: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento nTN4.....	69
Tabela 19: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN3 após 24h de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	73
Tabela 20: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN5 após 24h de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	73
Tabela 21: Dados ajustados a partir do circuito equivalente R ₁ (R ₂ CPE ₁) para a medida de impedância da liga AA2024 com os filme aacTE4 e aacTE5 após 1h de imersão em NaCl 0,05molL ⁻¹	83
Tabela 22: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTE4 após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	83
Tabela 23: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 25) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTE5 após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	83
Tabela 24: Atribuições das bandas de absorção características observadas no espectro IV do banho TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO.....	90
Tabela 25: Razão entre as alturas dos picos dos espectros de IV obtidos após 6h, 24h, 48h e 72h de hidrólise do banho TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO.....	91
Tabela 26: Valores de resistência medida em 10mHz para a liga AA2024 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ATMP	ácido aminotrimetilenofosfônico
APMS	aminopropiltrimetoxisilano
BTESPT	bis-[triétoxisililpropil]tetrasulfeto
BTSE	bis-1,2-[triétoxisilil]etano
C	capacitância
CPE	elemento constante de fase
CPE _{AF}	capacitância da constante de tempo da alta frequência
CPE _{BF}	capacitância da constante de tempo da baixa frequência
ECS	eletrodo de calomelano saturado
E _{corr}	Potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDTPO	ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
IV	infravermelho
GPTMS	glicidiloxipropiltrimetoxisilano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
θ	ângulo de fase
R	resistência

$R_{10\text{mHz}}$	resistência medida em 10mHz
R_{AF}	resistência da constante de tempo da alta frequência
R_{BF}	resistência da constante de tempo da baixa frequência
τ	constante de tempo
TEOS	tetraetilortosilicato
VTES	viniltriétoxisilano
VTMS	viniltrimetóxisilano
$ Z_t $	módulo da impedância total

RESUMO

O alumínio e suas ligas têm grande importância econômica, possuindo inúmeras aplicações na construção civil, indústria automobilística e aeronáutica, devido às suas excelentes propriedades, tais como baixa densidade, alta condutividade e resistência à corrosão. Entretanto em presença de cloretos, ocorre a corrosão por pites. Com o objetivo de prevenir a corrosão vários tratamentos de superfície têm sido desenvolvidos, entre os quais os filmes de silano, considerados ambientalmente corretos. Os revestimentos de silano apresentam-se como uma alternativa promissora para substituir o tratamento de cromatização, apresentando propriedades de materiais orgânicos e cerâmicos. O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento corrosivo das ligas AA1100 e AA2024 em NaCl 0,05molL⁻¹, revestidas com tetraetilortosilicato (TEOS)/ácidos fosfônicos. Os ácidos fosfônicos avaliados foram ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) e EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico). A solução usada para a deposição consiste de 4% de TEOS dissolvido em etanol, água na proporção volumétrica 90:6, respectivamente. Diferentes concentrações de ácidos fosfônicos foram adicionadas ao banho de deposição. Verificou-se que revestimentos TEOS com adição de 5,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ ATMP e TEOS com 3,75x10⁻⁴ mol L⁻¹ EDTPO permitiram a formação de filmes com menor porosidade, com aumento da resistência à corrosão da liga AA1100 para tempos prolongados de imersão.

Para a liga AA2024 vários pré-tratamentos foram testados antes da deposição dos revestimentos. O pré-tratamento com ácido acético mostrou maior eficiência, atribuído à dissolução dos intermetálicos presentes na liga. Revestimentos de TEOS com 3,75x10⁻⁴ mol L⁻¹ EDTPO apresentaram maior resistência de polarização. A incorporação de nanopartículas de sílica foi avaliada, verificando-se um melhor desempenho anticorrosivo, o qual foi relacionado ao efeito sinérgico entre o ácido fosfônico e a rede de sílica.

ABSTRACT

Aluminum and aluminum alloys have been extensively used in many technological applications, such as building materials, car manufacturing and aircraft industry, due to their excellent properties for instance, low density, high conductivity and corrosion resistance. However, a pitting corrosion process takes place in the presence of aggressive ions like chlorides. In order to prevent corrosion, many surface treatments have been developed, such as silane films, which are environmentally compliant coatings. The silane coatings are a promising alternative to replace the chromate surface treatment presenting properties of organic and ceramic materials. The aim of this work is to investigate the corrosive behavior of aluminum alloys AA1100 and AA2024 in a NaCl 0.05mol L⁻¹ coated with tetraethyl orthosilicate (TEOS)/phosphonic acid. The phosphonic acids employed were the aminotrimethylenephosphonic acid (ATMP) and ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid (EDTPO). The deposition solutions used here consist of 4 vol % TEOS dissolved in 90:6 volume ratio ethanol and DI water mixed solvent. Different phosphonic acid concentrations were added to the silane bath, being obtained that TEOS films with the addition of 5.00x10⁻⁴ mol L⁻¹ ATMP and TEOS with 3.75x10⁻⁴ mol L⁻¹ EDTPO allow the formation of coatings with lower porosity, improving the corrosion resistance of the AA1100 alloy at prolonged immersion time.

For the AA2024 various pre-treatments were tested before the silane deposition. The acetic acid pretreatment showed the higher efficiency, which was related to the dissolution of the intermetallics components of the alloy. The higher polarization resistance was obtained with the films of TEOS with 3.75x10⁻⁴ mol.L-1 EDTPO. The incorporation of nanoparticles of silica was tested and the corrosion behavior was improved, being related to a synergic effect between the phosphonic acid and the silica network.

Introdução

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante em massa (depois do oxigênio e do silício) da crosta terrestre. Tem grande importância econômica, sendo produzido em grande escala.

O alumínio e suas ligas têm sido amplamente usados em muitos campos devido a suas excelentes propriedades, tais como baixa densidade, alta condutividade e facilidade de manuseio¹. Possui inúmeras aplicações entre elas: construção civil (esquadrias, coberturas e estruturas); indústria automobilística (furgões, carrocerias abertas, tanques rodoviários, vagões ferroviários e carrocerias de ônibus) e na indústria aeronáutica.

De um modo geral, o óxido de alumínio é estável numa faixa de pH de 4,5 a 9,0², porém é danificado em meios agressivos, como os que contêm cloretos. Entre as ligas de alumínio, destaca-se a liga AA2024 amplamente usada na indústria aeroespacial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, a presença de partículas intermetálicas associadas ao Cu pode gerar na superfície da liga células galvânicas de ação local acentuando a corrosão por pites e estimulando a taxa de dissolução da matriz de alumínio. Desta forma, a liga AA2024 se constitui uma das ligas comerciais de Al mais propensas à corrosão localizada, necessitando de pré-tratamentos anticorrosivos. Os pré-tratamentos superficiais devem aumentar a resistência à corrosão e a adesão do tratamento de pintura posterior. O substrato é, geralmente, submetido a um pré-tratamento que usa íons cromato. A cromatização propicia proteção contra a corrosão e aumenta a adesão de revestimentos orgânicos, porém este processo não é considerado ambientalmente correto, devido à alta toxicidade do cromo hexavalente.

Para reduzir a aplicação de produtos baseados em Cr(VI), numerosos processos têm sido investigados entre os quais os silanos apresentam-se como uma alternativa promissora,^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22} que tem chamado grande atenção das indústrias nos últimos anos.²³ Os filmes de silano possuem uma combinação favorável de propriedades vantajosas incluindo baixo custo, dependendo do silano utilizado, boa proteção à corrosão e propriedades de adesão para revestimentos orgânicos como epóxi, poliuretano, poliésteres, e acrílicos³.

O trabalho desenvolvido nessa dissertação consistiu no estudo do comportamento eletroquímico de duas ligas de alumínio (AA1100 e AA2024-T3) após a deposição de filmes TEOS/ácidos fosfônicos, bem como a caracterização dos filmes testados.

O capítulo I apresenta a caracterização eletroquímica de filmes de TEOS dopados ou não com os ácidos fosfônicos: ATMP e EDTPO, sobre a liga de alumínio AA1100. A concentração dos ácidos fosfônicos foi investigada.

O capítulo II primeiramente foi investigado o tratamento da superfície da liga anterior a camada de TEOS/ácido fosfônico. Após realizou-se o estudo, como no Capítulo I para a AA1100, da concentração e da natureza dos compostos fosfônicos. Para avaliar o desempenho destes filmes na proteção à corrosão da liga AA2024-T3 foi utilizado microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e simulação de circuito equivalente (CE). A influência de variáveis como tempo de hidrólise e incorporação de nanopartículas de sílica foi avaliada.

O propósito geral deste trabalho é avaliar o comportamento de filmes TEOS (tetraetilortosilicato) com incorporação dos ácidos fosfônicos ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) e EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) na proteção à corrosão das ligas AA1100 e AA2024-T3 em NaCl 0,05molL⁻¹.

Como objetivos específicos foi estudado a influência:

- da concentração e da natureza dos ácidos fosfônicos para a liga AA1100 e AA2024,
- do pré-tratamento na deposição de filmes TEOS/ácido fosfônico para a liga AA2024,
- do tempo de hidrólise para a liga AA2024 e
- da incorporação de nanopartículas de sílica ao revestimento TEOS/EDTPO para a liga AA2024.

A caracterização foi realizada através de ensaios eletroquímicos e técnicas de análise de superfície.

CAPÍTULO I Estudo de revestimentos TEOS/ácido fosfônicos para a proteção contra corrosão da liga AA1100

I.1 Revisão bibliográfica

I.1.1 Revestimentos de silano

Revestimentos derivados de sol-gel têm aplicações em diversas áreas, como microeletrônica e apresentam resistência à abrasão da superfície em vários substratos⁴. Polisiloxanos funcionalizados com agentes quelantes são utilizados na extração e separação ou isolamento de metais pesados em processo em batelada ou em colunas cromatográficas e como suporte para uma grande variedade de reações²⁴.

Nos últimos anos os revestimentos derivados de sol-gel passaram a ser estudados na área de eletroquímica como uma alternativa ambientalmente correta para a substituição do processo de cromatização, chamando a atenção de muitas indústrias²³. Tais revestimentos foram testados para vários metais como alumínio e ligas^{5-11,25}, ferro e aço¹²⁻¹⁵ e magnésio¹⁶⁻¹⁸. Ligas de alumínio e aços são os materiais mais investigados.

Os silanos funcionalizados são moléculas híbridas que apresentam fórmula geral, $X_3Si(CH_2)Y$, onde X representam grupos alcóxi hidrolisáveis e Y grupo organo-funcional, como amino, vinil e mercapto⁷. Neste caso, o grupamento orgânico promove a adesão com a tinta⁵. Quando a ligação Si-C não está presente e só existe ligação Si-O a denominação é alcóxido de silício, como TEOS (tetraetilortosiliato).

A formação de um filme de silano envolve etapas como a hidrólise e a condensação/polimerização. A hidrólise é o primeiro passo, trata-se da formação de grupos silanóis (Si-OH) em uma mistura de água/etanol¹⁷ (metanol)^{6-8,16}, de acordo com a reação 1:



Após a hidrólise o metal a ser revestido é colocado em um banho de silano e os grupos silanóis estabelecem ligações de hidrogênio com os hidróxidos da superfície metálica⁷, conforme a Figura 1(a). O próximo passo é o processo de cura, onde há a formação de ligações metalo-siloxano (equação 2), com a liberação de água (Figura 1(b)) resultando no

recobrimento do substrato metálico. Os grupos silanóis que não se ligam com o substrato são capazes de formar ligações entre si (equação 3), chamadas de ligações siloxano. A formação destas ligações constitui o processo de condensação e ocorre durante a hidrólise e o processo de cura.

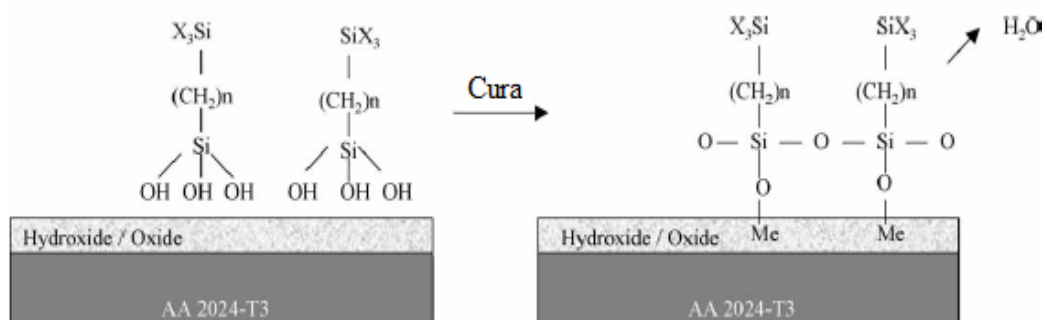


Figura 1: Esquema da deposição de silano na superfície metálica⁷.

Conforme apresentado a deposição de silanos não requer a participação eletroquímica do metal como ocorre nas camadas de conversão⁵.

Os silanos podem ser classificados de acordo com a sua natureza em dois tipos mono e bissilanos. Os monosilanos de fórmula geral, $X_3Si(CH_2)Y$ possuem três grupos hidrolisáveis(X), ao passo que os bissilanos possuem seis grupos hidrolisáveis, possuindo a estrutura geral $X_3Si(CH_2)_nY_m(CH_2)_nSiX_3$. Exemplos são bis-[trietoxisililpropil]tetrasulfeto (BTESPT)⁸, onde Y é a cadeia de enxofre e bis-[3-(trimetoxisililpropil)amino (bis-amino)]²⁶, onde Y é o grupo amino. No bissilano bis-1,2-[trietoxisilil]etano (BTSE, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(C_2H_5O)_3$)⁷, o grupo Y não está presente, sendo considerado um bissilano não funcionalizado. As moléculas de bissilano são capazes de reagir com o substrato metálico formando uma interface com alta densidade de MeOSi e ao mesmo tempo formar um filme de silano com maior grau de reticulação, que possibilita melhores propriedades hidrofóbicas e apreciável espessura.²⁷ Bissilanos formam filmes mais organizados que os monosilanos, de acordo com o modelo abaixo (Figura 2) proposto por Zhu e van Ooij²⁷. Estas características, em geral, propiciam aos bissilanos melhor proteção contra a corrosão que os monosilanos.

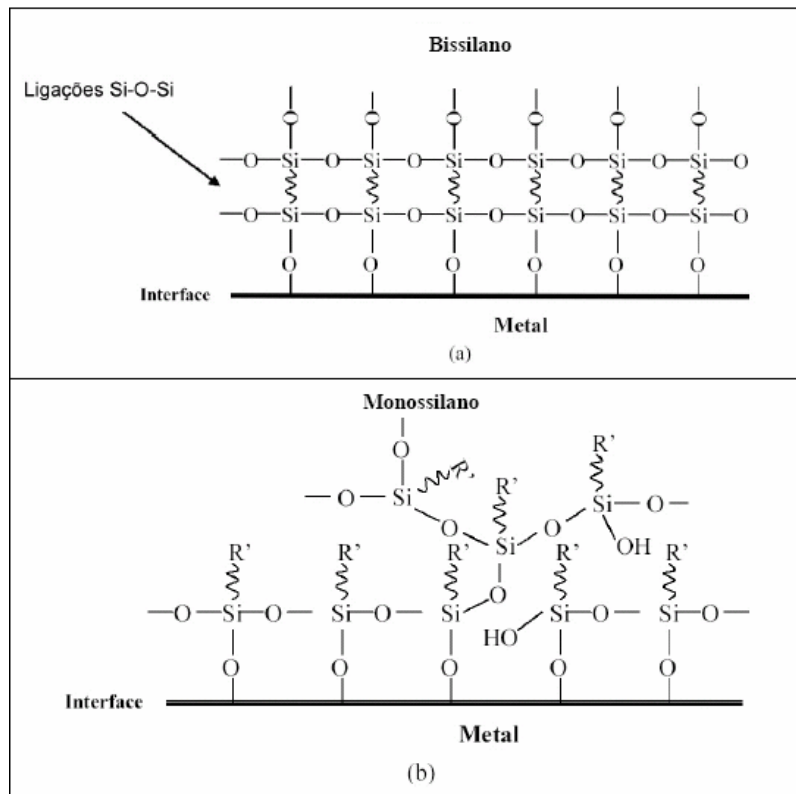


Figura 2: Esquema do filme formado por (a) bissilanos e (b) monossilanos proposto por Zhu e van Ooij.²⁷

A ação na proteção à corrosão dos revestimentos à base de silano ocorre através da formação de um filme barreira⁵. Entretanto, estes revestimentos contêm poros, defeitos e áreas com menor reticulação, que favorecem a entrada de espécies agressivas, tornando-se sítios preferenciais de iniciação da corrosão^{10,11}. A figura 3 ilustra a penetração de água, de oxigênio e íons cloreto através dos defeitos do revestimento BTSE imerso em uma solução de cloreto. Obviamente os defeitos que permitem a entrada de eletrólito são mais pronunciados em rede de monossilanos.

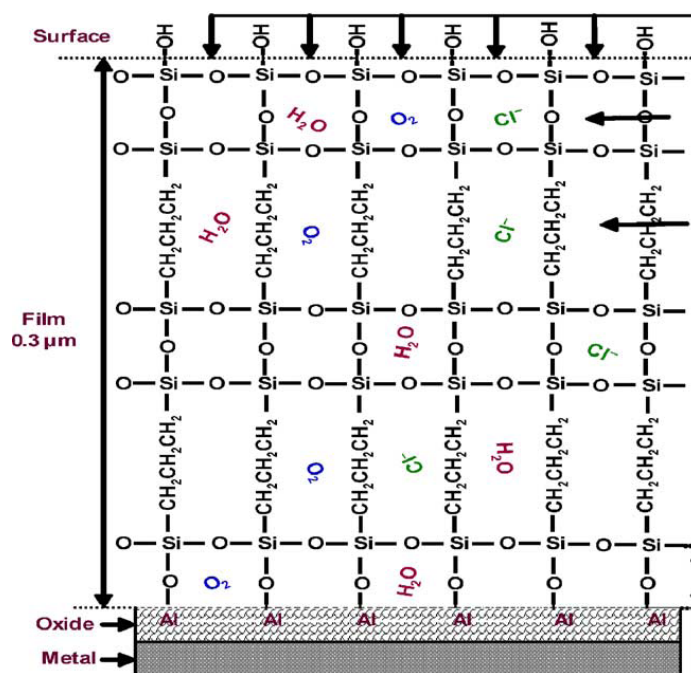


Figura 3: Representação da permeabilidade do revestimento BTSE sobre alumínio quando imerso em solução de cloreto.²⁸

I.1.1.1 Parâmetros que influenciam a deposição de silano

I.1.1.1.1 Composição do banho

O desempenho dos revestimentos depende da composição do banho: da proporção entre os componentes do banho, do pH e do silano utilizado. Em muitos trabalhos foi utilizada a concentração volumétrica de 90% álcool (etílico ou metílico), 5,5-6 % água, 4-4,5% silano^{7,8}. Para tornar viável industrialmente o processo, recentes trabalhos propuseram a diminuição da quantidade de etanol, devido a sua alta inflamabilidade e os resultados obtidos foram satisfatórios.²⁹

Silanos totalmente solúveis em água como viniltriacetoxissilano e bis-[3-(trimetoxissililpropil)amino] foram estudados por Zhu e van Ooij.³⁰ Filmes com 2% destes silanos tiveram bom desempenho na adesão de tintas tanto em ligas de alumínio quanto no aço galvanizado. Porém, por apresentarem caráter hidrofílico, absorvem mais água, não sendo tão eficientes como silanos hidrofóbicos, que necessitam da mistura água/álcool para hidrolisar.

I.1.1.1.2 Tempo de hidrólise

Poucos estudos reportam a influência deste parâmetro; enquanto que em uma série de trabalhos o sol permaneceu dias em repouso^{7,8,26} antes da aplicação sobre a superfície metálica, outros trabalhos reportam a aplicação do sol-gel após poucos minutos de sua preparação. Não existe um tempo de hidrólise universal, variando conforme o silano e a composição do sol-gel.

Os resultados do trabalho de Li e colaboradores³¹ indicam que o tempo de hidrólise tem maior efeito nas propriedades dos filmes GPTMS (glicidiloxipropiltrimetoxisilano) sobre aço que a concentração de silano. Entretanto, a concentração de silano é também relevante, visto que a razão entre Si/Fe determinada por XPS é maior com aumento da concentração de silano no banho. Segundo os autores isso ocorre, porque há mais grupos silanóis propiciando a formação de um filme mais uniforme.

I.1.1.1.3 Pré-tratamento

Este parâmetro é pouco investigado na literatura. De maneira geral, os pré-tratamentos baseiam-se na imersão em soluções alcalinas comerciais.^{7,8,26,32}

Frignani e colaboradores⁶ verificaram que em ausência do pré-tratamento da liga de alumínio AA7075 por 30s em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ NaOH, antes da deposição de filmes de n-Octadecil-trimetoxi-silano, as reações anódicas na superfície da liga previamente lixada e desengordurada não foram reduzidas, o inverso foi constatado com o pré-tratamento alcalino. Os autores concluíram que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis e a superfície metálica não pode ocorrer quando há carência de uma superfície hidroxilada.

I.1.1.1.4 Tempo e temperatura de cura

Estudos utilizando a técnica de IR de refletância revelam que com o aumento da temperatura e do tempo de cura os espectros dos filmes de GPTMS sob aço apresentam uma diminuição da banda devido ao estiramento Si-OH e um aumento da banda devido Si-O-Si, ou seja, um aumento do grau de reticulação da rede de silano³. Conforme reportado por Li e

colaboradores³¹ com o aumento da temperatura a água evapora mais rapidamente do filme e as reações entre os grupos silanóis para formar as ligações siloxano e metalosiloxano são facilitadas.

Entretanto a temperatura de cura muito elevada pode degradar o silano e as propriedades adquiridas com pré-tratamento térmico da liga. O tempo de cura encontrado na literatura varia de minutos até 24h. Os próprios autores consideram que 24h é um tempo industrialmente inviável.²⁶

I.1.1.2 Revestimentos de silanos depositados em ligas da série 1000 e liga AA1100

A resistência à corrosão do alumínio é atribuída à formação de uma película de óxido passivo, que é naturalmente desenvolvido na superfície sob condições atmosféricas normais. O óxido de alumínio formado não é uniforme e espesso. Em condições normais oferece certo grau de proteção. Quando exposto em ambientes contendo cloreto, o óxido rompe em pontos específicos levando a formação de pites na superfície do alumínio.³³

As ligas de alumínio da série 1000, denominadas liga alumínio puro, são as mais resistentes corrosão.³³ A liga AA1100, embora pertença à série 1000, possui uma alta taxa de corrosão devido à presença de intermetálicos. Destacam-se o Al_6Fe , Al_3Fe e $Al_{12}Fe_3Si_2$, de atividade catódica em relação à matriz alumínio. Quando a liga é exposta a ambientes agressivos, como por exemplo, água do mar, células galvânicas criadas por essas partículas intermetálicas tendem a promover a iniciação e progresso dos pites mais rapidamente na matriz Al ao redor delas³⁴.

O intermetálico Al_3Fe sendo catódico em relação à matriz, fornece sítios para a redução do oxigênio durante o processo de corrosão. As reações catódicas geram íons hidróxido, resultando em alto pH em torno destes intermetálicos.³⁴ Nisangioglu³⁵ encontrou que em alto pH ocorre dissolução do Al da superfície da partícula Al_3Fe , resultando no enriquecimento em Fe desta partícula. Conforme o pesquisador, este ferro pode formar uma camada de Fe_3O_4 sobre a superfície da partícula. A formação do óxido de ferro inibe a dissolução do alumínio.

A literatura reporta alguns trabalhos com a liga AA1050 revestida com silano,^{5,36,37,38} mas não foi encontrado nenhum estudo para a liga AA1100. Os dois primeiros^{5,36} avaliam a influência da temperatura de cura de filme de BTSE. Zand e colaboradores³⁷ reportaram que em pH 5,0, abaixo do ponto isoelétrico da alumina (8,4), onde a superfície esta carregada

positivamente, as moléculas de VTMS (viniltrimetoxisilano) que se encontram na forma $\delta^+ \text{CH}_2 = \text{CH-SiOH}$ têm maior chance de se orientar para reagir com o hidróxido de alumínio, o filme formado nesta condição apresentou excelente performance na proteção à corrosão avaliada com EIE. Os filmes obtidos em pH 9, maior que o ponto isoelétrico da alumina, não apresentaram bons resultados eletroquímicos, porque neste pH a superfície de alumina está carregada negativamente e as moléculas de VTMS estão com carga residual negativa, dificultando a reação com óxido de alumínio. Os filmes de VTMS e APMS (aminopropiltrimetoxisilano) obtidos por Mohseni e colaboradores³⁸ em pH abaixo do ponto isoelétrico da alumina tiveram melhor adesão frente ao obtidos em pH superior ao ponto isoelétrico da alumina.

I.1.1.3 Revestimentos a base de TEOS

O TEOS é geralmente usado em misturas com outros silanos funcionalizados.^{39,40} Conde e colaboradores⁴¹ aplicaram sobre AA3005 e 5555 GPTMS com a adição da mistura TEOS/MTES e de partículas de Aerosil. A adição de Aerosil contribuiu para o aumento da impedância na baixa frequência, visto que diminui a porosidade do revestimento. Nesta condição o processo de corrosão foi controlado pela transferência de carga. Já para os filmes sem Aerosil o processo de corrosão foi controlado pela difusão, pois estes são mais porosos e, conseqüentemente, há mais áreas descobertas.

O agente de *crosslinking* PDMS 10%wt foi adicionado a sóis GPTMS/TEOS em diversas razões molares e depositado em AA2024-T3 e AA6061-T6⁴². O revestimento com melhor resistência a corrosão foi o produzido com o sol na razão molar de 4GPTMS para 1TEOS, os autores concluíram que a estrutura nesta condição encontra-se mais reticulada. Geralmente, razões TEOS/GPTMS baixas fornecem melhores níveis de proteção que altas razões, pois em excesso de TEOS o revestimento formado é extremamente hidrofílico.

Hu e colaboradores⁴³ avaliaram dois si stemas precursores de sílica: TEOS e TEOS/VTES(trietoxivinilsilano) sobre a liga de magnésio AZ91D. Nas imagens de MEV para os revestimentos obtidos apenas com TEOS observaram algumas partículas brancas sobre o revestimento devido a aglomeração de SiO_2 durante o processo de aquecimento (350°C por 2h) e zonas craqueadas resultantes destas aglomerações. Desta forma, nos testes eletroquímicos a capacidade anticorrosiva foi baixa. Os revestimentos TEOS/VTES submetidos ao mesmo processo de aquecimento mostraram uma estrutura mais compacta nas

imagens de MEV e boas propriedades barreira para a proteção à corrosão da liga. Após 20 minutos de imersão a resistência de polarização para este revestimento é $25\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 50 vezes maior que do substrato.

Revestimentos de TEOS sobre a matriz de alumínio reforçada com SiC foram avaliados por López et.al.⁴⁴. No estudo, duas velocidades de extração por *dip-coating* foram testadas, 10cm/min e 35cm/min e os filmes foram depositados em mono e dupla camada. A velocidade de extração mostrou maior influência que o número de camadas depositadas. Os filmes produzidos com a velocidade de extração igual a 10cm/min apresentaram melhor desempenho contra a corrosão. Para os pesquisadores a baixa velocidade permite a formação de um filme mais uniforme e reticulado.

I.1.2 Ácidos fosfônicos

Os ácidos fosfônicos são agentes quelantes muito eficientes usados em várias aplicações, por exemplo, na indústria têxtil e de papel para complexar metais pesados em soluções livres de cloreto em processos de lixiviação.⁴⁵ Na medicina, são usados para quelar radionucleotídeos do tratamento de câncer. Uma grande vantagem destes compostos é sua baixa toxicidade em organismos vivos.⁴⁵

Os ácidos fosfônicos se adsorvem fortemente em quase todas as superfícies minerais na faixa de pH próxima à neutralidade. Portanto, podem se adsorver sobre o metal ou sobre o óxido metálico, constituindo uma barreira física que impede ou dificulta a ação de um meio agressivo, como aquele contendo cloreto, que pode levar a um ataque localizado ou generalizado. Há trabalhos que reportam o uso como inibidores da corrosão metálica, por exemplo, do alumínio⁴⁶ e do aço⁴⁷. Stefenel e colaboradores⁴⁶ constataram que a adsorção sobre Al_2O_3 de um ácido fosfônico em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 6 evitou a adsorção de Cl^- , levando à formação de um complexo de Al(III) insolúvel e à diminuição significativa da taxa de dissolução de Al naquele meio agressivo. O mesmo efeito⁴⁸ é menor para o Zn e pode ser explicado pelo princípio de ácidos e Bases Duros e Moles. Os ácidos fosfônicos atuam como bases duras de Lewis e formam complexos mais estáveis com Al^{3+} , que se comportam como ácidos mais duros que Zn^{2+} .

Foi reportado⁴⁹ que ATMP pode atuar como inibidor da corrosão do aço carbono em solução de cloreto de sódio. Utilizando IR e XPS os pesquisadores atribuíram a ação inibidora

à formação de um complexo entre a molécula de ATMP e os íons Fe^{2+} . Dois anos mais tarde To e col.⁵⁰ investigaram tratamentos superficiais para o aço carbono em misturas etanol/água com três ácidos fosfônicos: ácido laurilfosfônico (LPA), ácido etilaurilfosfônico (ELP) e ácido dietilaurilfosfônico (DELP). Os testes eletroquímicos destes sistemas em NaCl $0,1\text{mol L}^{-1}$ revelaram que apenas o ELP propicia proteção à corrosão. A imersão por 24h em solução 5% foi a condição otimizada para a formação de um filme protetor identificado como um complexo $\text{Fe}(\text{ELP})_2$.

Hector e colaboradores⁵¹ propuseram que os grupamentos fosfônicos $\text{PO}(\text{OH})_2$, ligam-se através de uma reação de condensação ácido-base com os grupos hidróxidos presentes na superfície do alumínio, como mostrado na Figura 4. Laiti e colaboradores⁵² investigaram as propriedades ácido-base da interface Al_2O_3 /água e complexação do ácido fenilfosfônico no intervalo de pH entre 5,0 e 9,5. Concluíram que o ácido fenilfosfônico adsorve-se fortemente na superfície da alumina em pH menores que 7,0, enquanto completa dessorção do ácido fenilfosfônico foi detectada em pH 9,5.

Maege e colaboradores⁵³ investigaram ácidos alquil-fosfônicos, ácidos graxos, alquilsilanos e alquilsiloxanos como inibidores de corrosão. Segundo este estudo dependendo do pH e da solução estes compostos são capazes de reagir espontaneamente com a superfície de óxido de alumínio. Os grupos fosfônicos tendem a se ligar com Al_2O_3 por interações eletrostáticas enquanto as cadeias orgânicas alinham-se perpendicularmente à superfície, permitindo, assim, a ligação com revestimentos orgânicos posteriores, como as tintas. As moléculas que possuem estas características são chamadas de auto-organizáveis (*self-assembled*). De acordo com o teste de umidade, entre todas as moléculas estudadas, os ácidos fosfônicos apresentaram a melhor proteção à corrosão. E foram estudados por Reis e colaboradores⁵⁴ que submeteram a liga Al5052-H32 a dois pré-tratamentos: limpeza alcalina e limpeza alcalina seguida por imersão em solução 320g L^{-1} HNO_3 e 20g L^{-1} HF antes da imersão em solução 300mg.L^{-1} de alcano fosfonato. Os resultados de MEV/EDS indicam que com o pré-tratamento alcalino ocorre preferencial ataque da matriz próxima aos precipitados ricos em Fe. Já para o pré-tratamento alcalino+ ácido há dissolução dos intermetálicos ricos em Fe e muitos pites. Os valores de impedância total são maiores para o revestimento SAM com pré-tratamento alcalino+ ácido. Isto foi atribuído à remoção dos precipitados e formação de uma camada de óxido com melhores características devido à ação do HNO_3 , favorecendo a adsorção de moléculas auto-organizáveis.

Khramov e colaboradores¹⁷ reportaram que a liga de magnésio AZ31B com revestimento híbrido orgânico-inorgânico funcionalizado com fosfonatos promovem um aumento das propriedades de adesão de revestimentos orgânicos e apresenta resistência a corrosão superior a liga nua após 30 minutos de imersão em solução Harrison (0,35%wt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05%wt NaCl). Resultados semelhantes foram observados por Lamaka e colaboradores¹⁸ com um revestimento de silano funcionalizado com fosfonato após duas semanas de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. Este comportamento é resultado da combinação das propriedades barreira do silano com as fortes ligações Mg-O-P entre os fosfonatos e o substrato metálico, conforme mostrado na Figura 5.

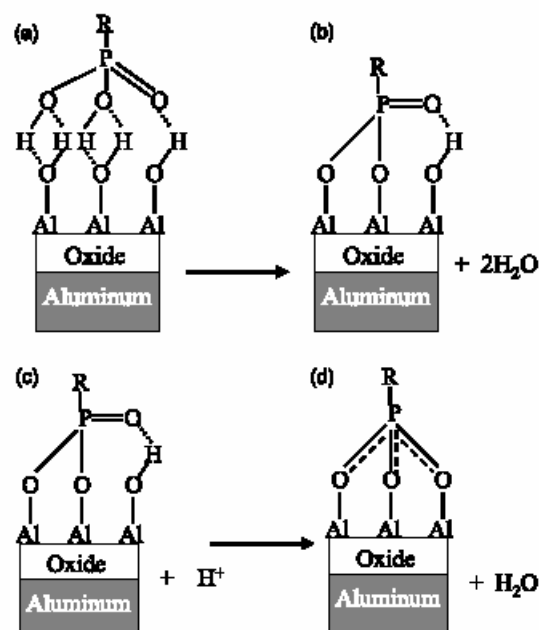


Figura 4: Esquema da interação do grupo fosfônico com a superfície do óxido de alumínio⁵¹.

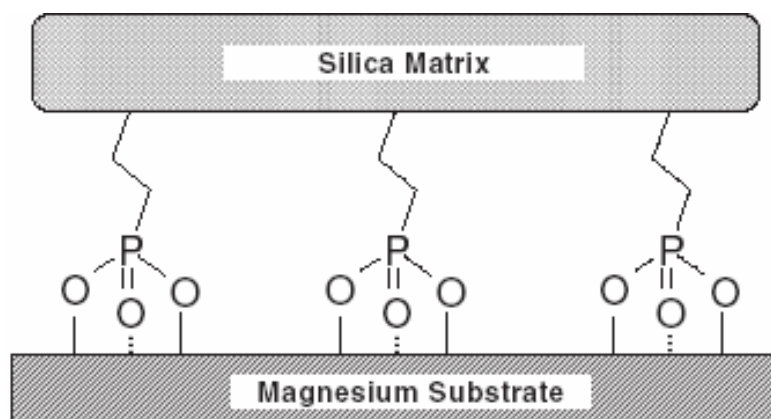


Figura 5: Representação esquemática da ligação entre o silano funcionalizado com ácido fosfônico e a superfície do magnésio¹⁷.

A ação dos ácidos fosfônicos na interface metal/tinta foi avaliada nos trabalhos de Rider⁵⁵ e van Brand⁵⁶. Rider⁵⁵ investigou o revestimento com fosfonatos e com GPS como promotores de adesão entre a tinta epóxi e a liga AA2024. Seis fosfonatos foram investigados: ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) contendo três grupos fosfônicos, para os outros cinco fosfonatos um grupo fosfônico foi substituído por: butil, hidroxipropil, hidroxipentil, 3-etoxipropil e 3-butoxipropil. Corpos de prova de AA2024 foram imersos em solução 100ppm fosfonato de pH 3,5 por 15min. Apenas os revestimentos com ATMP e ATMP modificado com 3-etoxipropil e 3-butoxipropil melhoraram a durabilidade do substrato pintado. O pré-tratamento com GPTMS mostrou-se mais eficaz que os demais; segundo os pesquisadores a presença do anel epóxi na molécula de GPTMS auxilia na interação com a resina epóxi e as moléculas de GPTMS formam ligações entre si, as ligações siloxano, o que não ocorre entre as moléculas de fosfonatos. No trabalho de van Brand⁵⁶ a aplicação de uma fina camada em torno de 4,6nm de ácido polivinilfosfônico, a partir de solução metanólica com 1% em massa de fosfonato, na interface epóxi-alumínio (AA1050) não apresentou boas propriedades de adesão. A partir dos resultados de IR foi possível verificar que mesmo após o processo de cura as interações na interface epóxi/polímero não são significativas, e com isso o processo de corrosão não é retardado.

I.2 Procedimento experimental

I.2.1 Materiais

A liga comercial AA1100, cuja composição nominal encontra-se na Tabela 1, foi utilizada. Os reagentes: etanol P.A.(Nuclear), tetraetilortosilicato - TEOS (Merck) e ácidos fosfônicos (Fluka) foram utilizados como recebidos. As estruturas moleculares do ácido 1,2-diaminoetanotetrametilenofosfônico (EDTPO) e ácido aminotrimetileno fosfônico (ATMP) são mostradas na Figura 6.

Tabela 1: Composição da liga de alumínio AA1100 (% em massa) ⁵⁷

Al	Si	Cu	Mn	Zn	C
99,0	1,00 + Fe	0,05-0,2	0,05	0,1	0,05

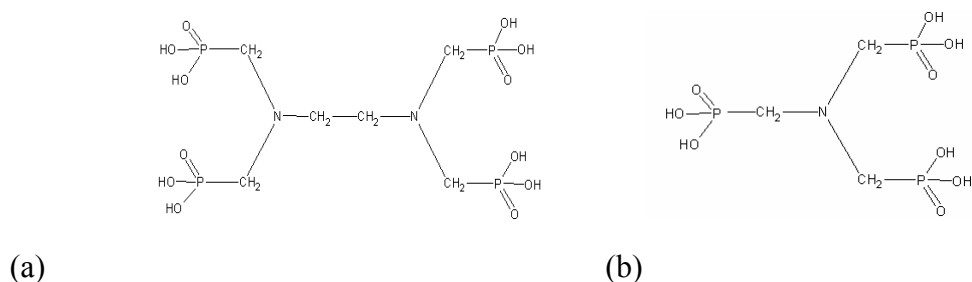


Figura 6: Estrutura molecular (a) EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) e (b) ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico)

I.2.2 Preparação dos banhos

Os banhos foram preparados pela mistura de TEOS, etanol e solução aquosa contendo ATMP ou EDTPO, de acordo com a Tabela 2, com agitação mecânica durante 1h, seguida de 71h em repouso.

Tabela 2: Composição dos banhos utilizados.

Branco	90% etanol, 4% de TEOS e 6% de água deionizada
TEOS/ $5,00 \times 10^{-5}$ ATMP	90% etanol, 4% de TEOS e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $5,00 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de ATMP
TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP	90% etanol, 4% de TEOS e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $5,00 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de ATMP
TEOS/ $5,00 \times 10^{-3}$ ATMP	90% etanol, 4% de TEOS e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $5,00 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de ATMP
TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO	90% etanol, 4% de TEOS e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $3,75 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de EDTPO
TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO	90% etanol, 4% de TEOS e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $3,75 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de EDTPO

O pH dos banhos foi medido utilizando um eletrodo de vidro próprio para solução alcóolica, acoplado ao pHmetro calibrado com soluções tampão aquosas padrão (Merck), com pH 7,01 e 4,01 a 20°C. A medida foi feita com agitação magnética.

Tabela 3: pH dos banhos de silano após 1e 72 horas de hidrólise.

	pH após 1 hora de hidrólise	pH após 72h de hidrólise
Branco	6,71	6,65
TEOS/5,00x10 ⁻⁵ ATMP	3,03	3,06
TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP	2,22	1,50
TEOS/5,00x10 ⁻³ ATMP	0,68	1,21
TEOS/3,75x10 ⁻⁵ EDTPO	3,41	3,83
TEOS/3,75x10 ⁻⁴ EDTPO	2,15	2,27

I.2.3 Processo de revestimento

Os corpos de prova da liga AA1100 foram polidos com lixas de carbetto de silício de granulometria 280, 600 e 1200. Em seguida, foram lavados com água destilada, secos com ar quente e transferidos para o banho de silano, cuja composição é dada na Tabela 2, onde permaneceram por 30 minutos. Após foram submetidos ao processo de cura por 1h em temperatura 90-100 °C.

I.2.4 Caracterização dos revestimentos

I.2.4.1 Técnicas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente em solução aquosa 0,05 mol L⁻¹ NaCl. No mínimo, os ensaios foram realizados em triplicata. Corpos de prova da liga AA1100 de 1 cm², rede de platina e eletrodo de calomelano saturado foram empregados, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, respectivamente. As medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. As curvas de polarização foram

executadas a 2 mV s^{-1} . Os testes de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz-10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

I.3.2.2 Técnicas de análise de superfície

A análise da superfície foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Microscopia de Força atômica (AFM). O equipamento utilizado para o MEV foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram analisadas por elétrons secundários, sem metalização. As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa[®] fabricado pela Digital Instruments Co., operando em modo contato e utilizando ponteiros de nitreto de silício.

I.3 Resultados e discussões

I.3.1 Comportamento da liga AA1100 não revestida

Na Figura 7 tem-se o diagrama de Bode e o diagrama de Nyquist para a liga nua imersa em NaCl 0,05 molL⁻¹ para 1h, 24h, 48h, 7dias, 15dias e 50dias.

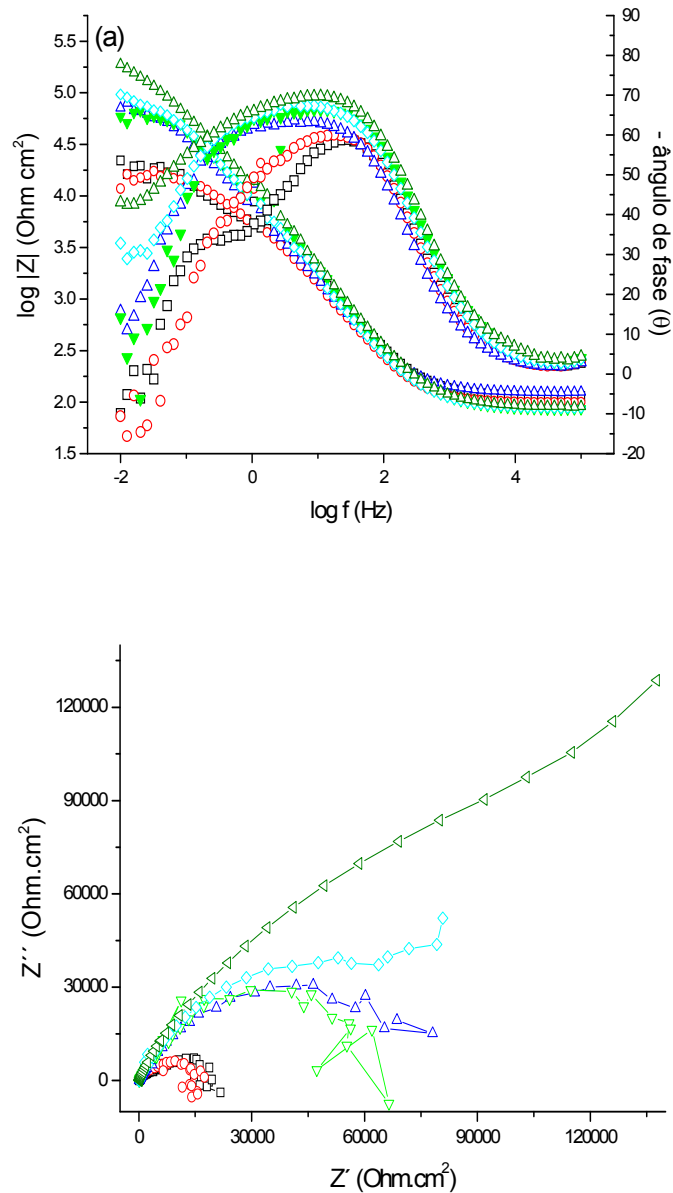


Figura 7: Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b) para a liga AA1100 após (□) 1h, (○) 24h, (△) 48h, (▼) 7 dias, (◇) 15 dias, (△) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Após 1h o diagrama de Nyquist da liga nua apresenta dois arcos capacitivos, o primeiro com $f_{\text{máx}}$ igual a 28,13Hz e o segundo com $f_{\text{máx}}$ igual a 208,37mHz e pontos indutivos a partir de 32,2 mHz. O aparecimento de pontos indutivos ocorre em 40,6 mHz para 24h e em 20,15 mHz para 7 dias. Em 24h de imersão as constantes da alta e da média frequência estão mais acopladas e a partir de 48h totalmente acopladas em uma ampla faixa de frequência. A atribuição das constantes de tempo foi realizada segundo a literatura,⁵⁸ onde a interface metal/eletrólito foi descrita por duas constantes de tempo capacitivas sendo que o produto RC da alta frequência relaciona-se com a presença de um filme de óxido de alumínio, o da média frequência com a presença de poros e/ou defeitos no filme e o comportamento indutivo é atribuído ao estado ativo da superfície do alumínio danificada na presença de cloretos. Conforme McCafferty⁵⁹ a dissolução localizada de alumínio ocorre devido à adsorção de íons cloreto promovida por forças de atração. Entre estas, as forças coulômbicas são as mais significativas, visto que o pH da solução de NaCl é menor do que o pH de carga zero do alumínio (8,9-9,2), conseqüentemente a superfície do óxido encontra-se carregada positivamente. Após a adsorção há a penetração destes íons através das vacâncias do óxido. A propagação da corrosão por pites envolve a hidrólise dos íons alumínio, com conseqüente diminuição de pH no pite levando a propagação dos mesmos. A partir de 15 dias o comportamento verificado na região de alta e média frequência se repete, mas na baixa frequência predomina comportamento difusional.

Pode-se postular que inicialmente, a dissolução do metal é controlada cineticamente pela dissolução localizada do alumínio, com a relaxação atribuída a uma adsorção específica⁶⁰, no caso cloreto. Ao longo do tempo de imersão, os pites formados no início são recobertos por produtos de corrosão, os quais são constatados visualmente. A modificação dos diagramas de EIE na baixa frequência após 15 dias, onde os valores do ângulo de fase passam de positivo para negativo, indica que o processo passa a ser limitado pelo transporte de massa através dos pites e poros destes produtos de corrosão.

Com relação à resistência medida a 10 mHz ela é praticamente igual em 1h e 24h de imersão, cerca de 20 kOhm cm². Em 48h é 71 kOhm cm² e aumenta com o tempo de imersão atingindo 188 kOhm cm² em 50 dias. Este resultado pode ser relacionado, possivelmente, à precipitação de produtos de corrosão na superfície da liga. Em meio de cloreto os produtos de corrosão são geralmente oxicloretos Al(OH)₂Cl e Al(OH)Cl₂.⁶¹

Para 24 horas as constantes de tempo estão mais acopladas e utilizou-se para a simulação dos dados experimentais o circuito em paralelo, apresentado na Figura 8. Na Tabela 4 são apresentados os valores da simulação. R_1 corresponde à resistência da solução, R_{AF} e CPE_{AF} à resistência e capacitância da alta frequência, respectivamente, atribuídas à camada de óxido de alumínio. A R_{BF} e a CPE_{BF} representam a resistência e capacitância da baixa frequência, respectivamente, relacionadas à presença de poros no óxido de alumínio. O elemento constante de fase CPE foi usado para substituir a capacitância a fim de considerar a não-homogeneidade da camada. A impedância da CPE depende da frequência de acordo com a Equação 1, onde Z_{CPE} é a impedância, Q é a pseudo-capacitância, ω a frequência angular e n pode apresentar valores entre 0 e 1, $n=0,5$ difusão, $n=0$ resistor e $n=1$ capacitor.⁵⁸

$$1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^n \quad (\text{Equação 1})$$

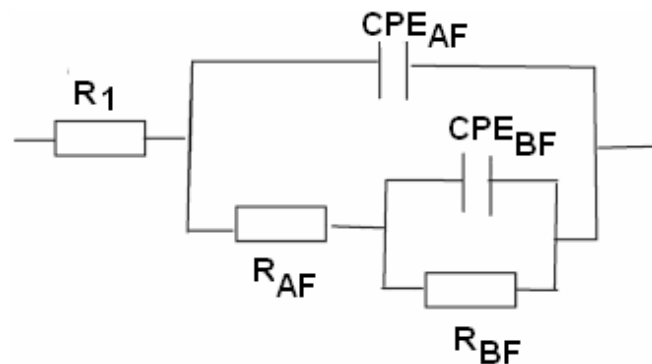


Figura 8: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga nua AA1100 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

Tabela 4: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

R_1	R_{AF}	CPE_{AF}	n_{AF}	τ_{AF}	R_{BF}	CPE_{BF}	n_{BF}	τ_{BF}
($\Omega \text{ cm}^2$)	($k\Omega \text{ cm}^2$)	($\mu F \text{ cm}^{-2}$)		(s)	($k\Omega \text{ cm}^2$)	($\mu F \text{ cm}^{-2}$)		(s)
97,9	10,54	27,82	0,78	0,29	5,92	68,31	0,99	0,40

Os valores mostrados na Tabela 4 foram obtidos mediante simulação apenas da porção negativa da componente imaginária da impedância, sendo desconsiderado o comportamento

indutivo, devido a grande dispersão dos dados experimentais para frequências menores que 51,3 mHz. Os diagramas experimentais de EIE e os valores obtidos na simulação confirmaram que o óxido de alumínio não propicia uma efetiva barreira contra a corrosão em meio de cloreto para a liga AA1100, a qual necessita de uma proteção adicional.

I.3.2 Comportamento da liga AA 1100 revestida com TEOS

O acompanhamento dos processos eletroquímicos que ocorrem com a liga recoberta com TEOS (branco) ao longo do tempo de imersão foi realizado através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 9). O Diagrama de Bode para o branco imerso por 1h em $0,05 \text{ molL}^{-1}$ NaCl apresenta dois processos de relaxação acoplados na alta e média frequência e pontos indutivos a partir de 103,4 mHz. Este comportamento se repete para 24h, 48h e 7dias com o início de pontos indutivos em 103,4 mHz, 51,3 mHz, 10,0 mHz, respectivamente. As constantes de tempo na alta frequência (10^2 rad/s) e na média frequência (10^1 rad/s) se deslocam com o aumento do tempo de imersão para ($10^{1,5} \text{ rad/s}$) e ($10^{0,5} \text{ rad/s}$), respectivamente. Verifica-se um alargamento da curva do ângulo θ sugerindo o aparecimento de uma nova constante de tempo em frequências mais baixas, que pode estar associada à formação de produtos de corrosão.²²

Para a liga nua a substituição de pontos indutivos por uma reta difusional inicia em 15 dias de imersão e para o branco inicia em 30 dias, sugerindo que o TEOS retarda o processo, entretanto não aumenta a resistência de polarização. A resposta eletroquímica é muito semelhante a da liga nua, devido ao fato da rede de sílica formada ter caráter hidrofílico⁶², não propiciando, desta maneira, uma barreira efetiva para o controle da corrosão da liga.

O módulo total da impedância em 1h é 8 kOhm cm^2 , 16 kOhm cm^2 em 48h, 51 kOhm cm^2 para 7 dias, em 15 dias é 155 kOhm cm^2 e em 30 dias é 177 kOhm cm^2 . A tendência geral é este assumir maiores valores com o tempo, possivelmente, devido à hidratação do revestimento e do óxido que acaba fechando parcialmente os poros⁶³ e a migração dos produtos de corrosão dos pites, selando os poros do revestimento.⁶¹

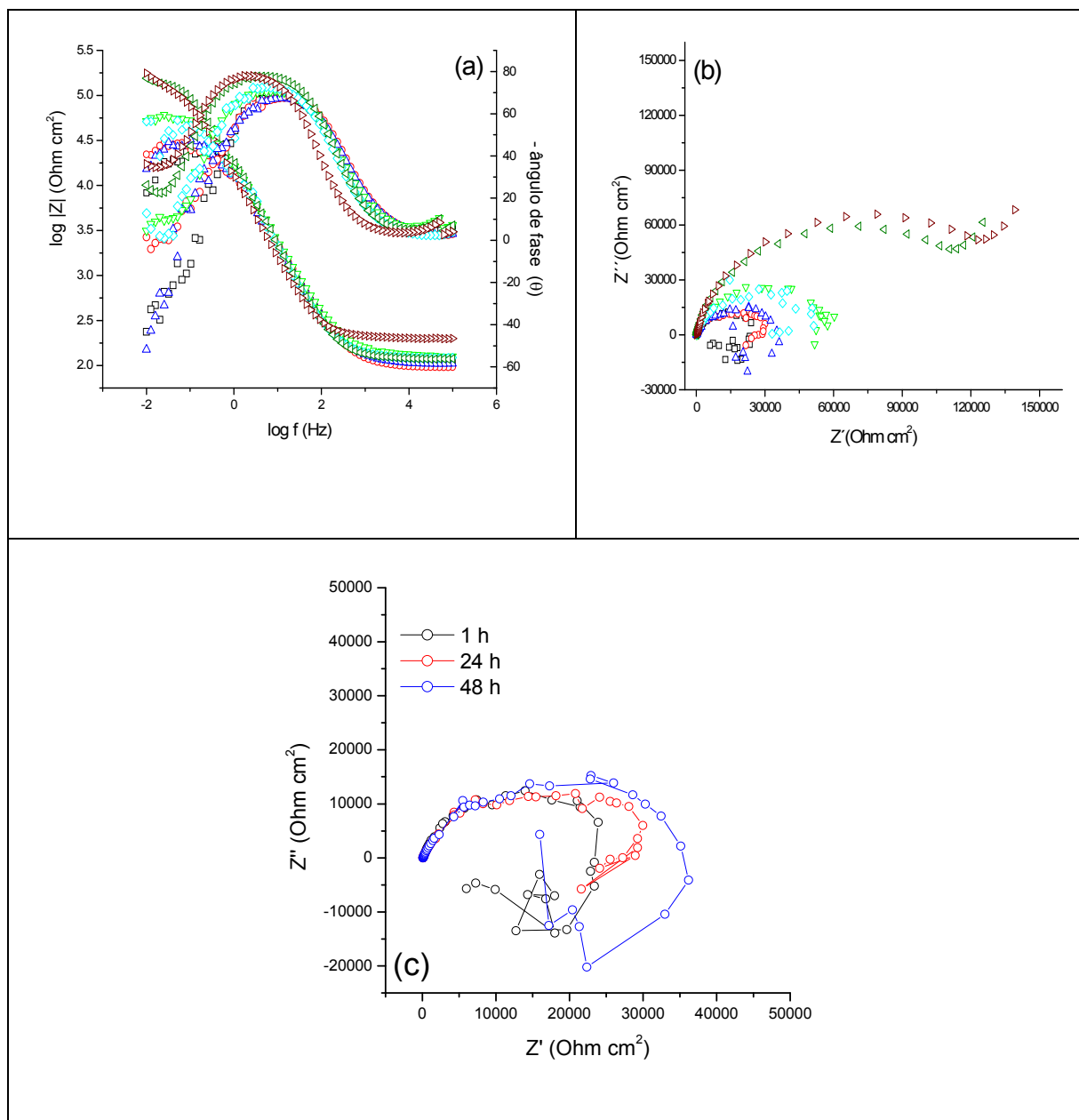


Figura 9: Diagramas de (a) Bode e (b) Nyquist para o branco após (\square) 1h, (\circ) 24h, (Δ) 48h, (∇) 7 dias, (\diamond) 15 dias, (\blacktriangleleft) 30 dias, (\blacktriangleright) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹ (c) diagrama de Nyquist para os tempos de (\square) 1h, (\circ) 24h, (Δ) 48h de imersão.

Os resultados obtidos indicam que a deposição de um filme de TEOS não permite a formação de um revestimento com características protetoras. Isto pode ser atribuído ao fato da sílica ter caráter hidrofílico, permitindo o acesso do eletrólito ao substrato metálico, resultando na corrosão da amostra. No trabalho de Hu et al.⁴³ a sílica formada a partir de TEOS não mostrou boas propriedades barreira para o substrato de AZ91D. O TEOS geralmente é associado a silanos funcionalizados gerando híbridos inorgânico/orgânico.³⁹⁻⁴³

Revestimentos gerados com a mistura de até 20% de TEOS com silanos como viniltrimetoxisilano (VTMS), 3-[(metacriloxi)propil] trimetoxisilano (MPMS) e GPTMS apresentam melhores propriedades anticorrosivas que os produzidos sem TEOS.¹ Segundo os pesquisadores o TEOS forma estruturas contendo sílica que aumentam a reticulação do revestimento. Contudo um excesso de TEOS (25-30%) deteriora as propriedades anticorrosivas.

A proposta do revestimento com TEOS reside no fato de ser um dos precursores de sílica mais barato, mas os resultados obtidos mostram que este precursor de sílica não confere proteção adequada a liga. Na tentativa de melhorar o desempenho dos filmes de TEOS a incorporação de ácidos fosfônicos na matriz sol-gel foi investigada.

I.3.3 Efeito da concentração do ácido aminotrimetilenofosfônico - ATMP

A avaliação da concentração de ATMP a ser adicionada no banho de TEOS foi efetuada através de ensaios de EIE, realizados em 1h, 24h, 48h, 7 dias, 15 dias e 30 dias de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$. As concentrações testadas foram $5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de ATMP. Esta faixa de concentração foi escolhida a partir de ensaios prévios, onde foi determinada a dependência entre a concentração do ATMP e o efeito inibidor deste composto, assim como a sua solubilidade em solução etanol/água. Os espectros de impedância relativos a estes testes são apresentados na Figura 10.

A adição das duas concentrações mais baixas de ATMP produz um espectro muito semelhante para 1h de imersão com três constantes de tempo. Em 24h, 48h e 7 dias de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ o comportamento eletroquímico da liga revestida com TEOS/ $5,00 \times 10^{-5}$ ATMP e TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP é similar, pois para os dois sistemas, nestes tempos de imersão, os diagramas apresentam duas constantes de tempo acopladas. Com o aumento do tempo de exposição para 30 dias estes revestimentos apresentam uma constante de tempo na alta frequência, outra na média frequência e comportamento difusional na baixa frequência, comportamento que se repete para 50 dias de imersão (dados não mostrados). Este resultado indica que os filmes estão protegendo a liga, visto que o comportamento indutivo relacionado com a corrosão localizada não é evidenciado nos espectros de EIE e o comportamento difusional, devido ao transporte de massa nos poros da camada, é retardado, aparecendo somente após 30 dias.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de resistência medida a 10 mHz para a liga AA1100 com os revestimentos TEOS/ $5,00 \times 10^{-5}$ ATMP e TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP.

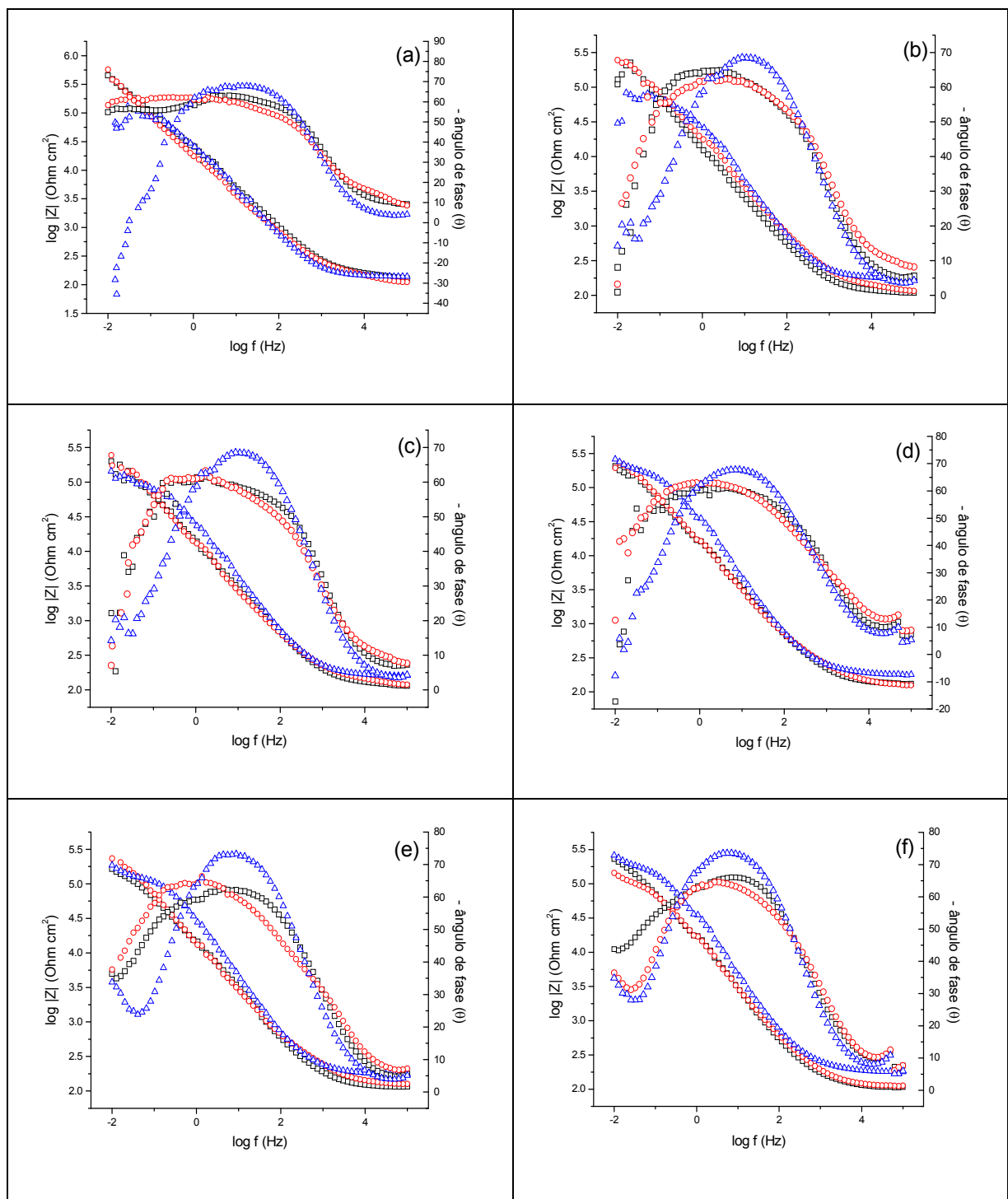


Figura 10: Diagramas de Bode da liga AA1100 com os revestimentos de TEOS com incorporação de (\square) $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ATMP, (\circ) $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ATMP, (Δ) $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ATMP após 1h (a), 24h (b), 48h (c), 7 dias (d), 15 dias (e) e 30 dias (f) de imersão em NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 5: Valores de resistência medida em 10 mHz ($R_{10\text{mHz}}$) para a liga AA1100 com os revestimentos $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-5}$ ATMP e $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-4}$ ATMP ao longo do tempo de imersão em $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

	$R_{10\text{mHz}}$ (kOhm cm^2)	$R_{10\text{mHz}}$ (kOhm cm^2)
	$\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-5}$ ATMP	$\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-4}$ ATMP
1h	453,0	570,2
24h	223,9	244,3
48h	199,1	243,8
7 dias	256,4	260,6
15 dias	164,4	232,8
30 dias	228,6	143,5

Os valores de $R_{10\text{mHz}}$ oscilam com o tempo de imersão, a diminuição até 48h para $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-4}$ ATMP e $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-5}$ ATMP está relacionada com a degradação do revestimento e intensificação dos processos de corrosão. Em 7 dias a elevação dos valores da resistência está associada com o bloqueio dos poros por produtos de corrosão.⁶¹ O decréscimo que ocorre em 15 dias pode ser relacionado com o craqueamento ou desprendimento dos produtos de corrosão. Comparativamente estes valores são maiores que os obtidos para o branco, sugerindo que estes revestimentos estão menos sujeitos a delaminação e a hidratação. Provavelmente, a ligação P-O-Al que se estabelece na superfície metálica é mais estável permitindo a formação de um revestimento mais compacto.

Já para $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-3}$ ATMP existe duas constantes de tempo acopladas na alta e média frequência e pontos indutivos a partir de 40,6 mHz para 1 hora e a partir de 25,46 mHz para 24 horas de imersão. Em 48h não há o aparecimento de pontos indutivos, os quais voltam a aparecer em 10,00 mHz para 7 dias. A partir de 15 dias há uma reta que representa a impedância de Warburg, associada ao transporte de massa, provavelmente, através de poros e falhas do filme. Observando os diagramas de Bode constata-se que o $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-3}$ ATMP apresenta valores de módulo total da impedância praticamente igual a $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-4}$ ATMP e $\text{TEOS}/5,00 \times 10^{-5}$ ATMP em 7 dias e valor superior em 30 dias. No entanto, através da análise de todos os espectros verifica-se que para esta concentração a resposta eletroquímica é análoga à liga nua, ocorrendo um aumento do valor do módulo da impedância total com o tempo, devido ao selamento dos poros pelos produtos de corrosão.⁶¹ O benefício deste

revestimento em relação à liga nua é o retardo na frequência de aparecimento de pontos indutivos para 24h e 7 dias. Conforme reportado por Gunasekaran e colaboradores⁴⁷ altas concentrações de ácido fosfônico em solução favorecem a dissolução do óxido de alumínio.

Com o intuito de determinar a concentração ótima a ser adicionada no banho de silanização os dados de EIE foram avaliados utilizando uma simulação com um circuito elétrico equivalente em paralelo, representado na Figura 11 para as concentrações menores de fosfônicos e na Figura 8 para TEOS/5,00x10⁻³ ATMP. Neste caso, R₁ corresponde à resistência da solução, R_{AF} e CPE_{AF} à resistência e capacitância da interface revestimento/solução, respectivamente e R_{BF} e C_{BF}/CPE_{BF} à resistência e capacitância da interface metal/solução, respectivamente. Os valores da simulação para TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP são apresentados na Tabela 6 e para a maior concentração de ATPM na Tabela 7.

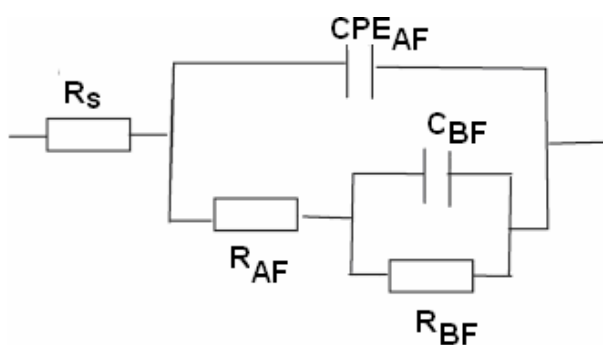


Figura 11: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP após 24h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

Tabela 6: Dados do circuito equivalente para liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP após 24 horas de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

	R ₁	R _{AF}	CPE _{AF}	n _{AF}	R _{BF}	C _{BF}
	(Ω cm ²)	(kΩ cm ²)	(μF cm ⁻²)		(kΩ cm ²)	(μF cm ⁻²)
TEOS/5,00x10 ⁻⁵ ATMP	110,3	12,99	16,90	0,73	278,0	1,36
TEOS/5,00x10 ⁻⁴ ATMP	118,3	3,53	14,89	0,69	397,0	0,23

Tabela 7: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 com o revestimento TEOS/5,00x10⁻³ ATMP após 24 horas de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

R ₁ (Ω cm ²)	R _{AF} (kΩ cm ²)	CPE _{AF} (μF cm ²)	n _{AF}	R _{BF} (kΩ cm ²)	CPE _{BF} (μF cm ²)	n _{BF}
108,4	1,21	8,41	0,78	110,9	0,304	0,99

A baixa resistência da alta frequência, relativa à penetração de eletrólito nos poros do revestimento, obtida na simulação para a liga com TEOS/5,00x10⁻³ ATMP é mais um indicativo do seu desempenho inferior. Na simulação para 24h de imersão em solução de cloreto, os dois revestimentos com as menores concentrações de ATMP apresentaram elevados valores de resistência na baixa frequência. Os revestimentos TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP são estáveis ao longo do tempo de imersão apresentando comportamento eletroquímico muito próximo. No entanto, para a liga AA1100 recoberta com TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP até 15 dias, os valores de resistência mantêm-se constantes e superiores aos do revestimento TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP.

I.3.4 Efeito da concentração do ácido etilenodiaminotetrametileno-fosfônico – EDTPO

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para avaliar as diferenças na proteção à corrosão obtida pela adição de $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTPO no banho de TEOS. Os diagramas de Bode para os revestimentos obtidos com as duas concentrações de EDTPO no banho para 1h, 24h, 48h, 7 dias, 30dias e 50 dias são mostrados na Figura 12.

Verificou-se através do perfil das curvas de EIE que o comportamento eletroquímico dos revestimentos TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO é distinto. O espectro do revestimento TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO apresenta três constantes de tempo para 1h de imersão, uma na alta frequência bem separada com θ em torno de 15° e outras duas constantes na média e na baixa frequência. Estas constantes de tempo se desacoplam em 24 e 48 horas, e em 7 dias voltam a se acoplar. A partir de 30 dias de imersão ocorre um estreitamento da curva $\log f \times \text{ângulo } \theta$, devido à mudança de comportamento na baixa frequência que passa a ser difusional. Quanto maior o tempo de exposição à solução de cloreto maior a diminuição do módulo total da impedância. Em 1h é $475,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, em 48h é $265,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ocorrendo maior diferença de 7dias ($180,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) para 30 dias ($85,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) não alterando em 50 dias ($85,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). O comportamento indutivo relacionado com a presença de pites presente nos espectros da liga nua não aparece nos espectros deste revestimento e o comportamento difusional atribuído aos processos de corrosão (transporte de massa através dos pites) é retardado para 30 dias, evidenciando a proteção conferida por este revestimento.

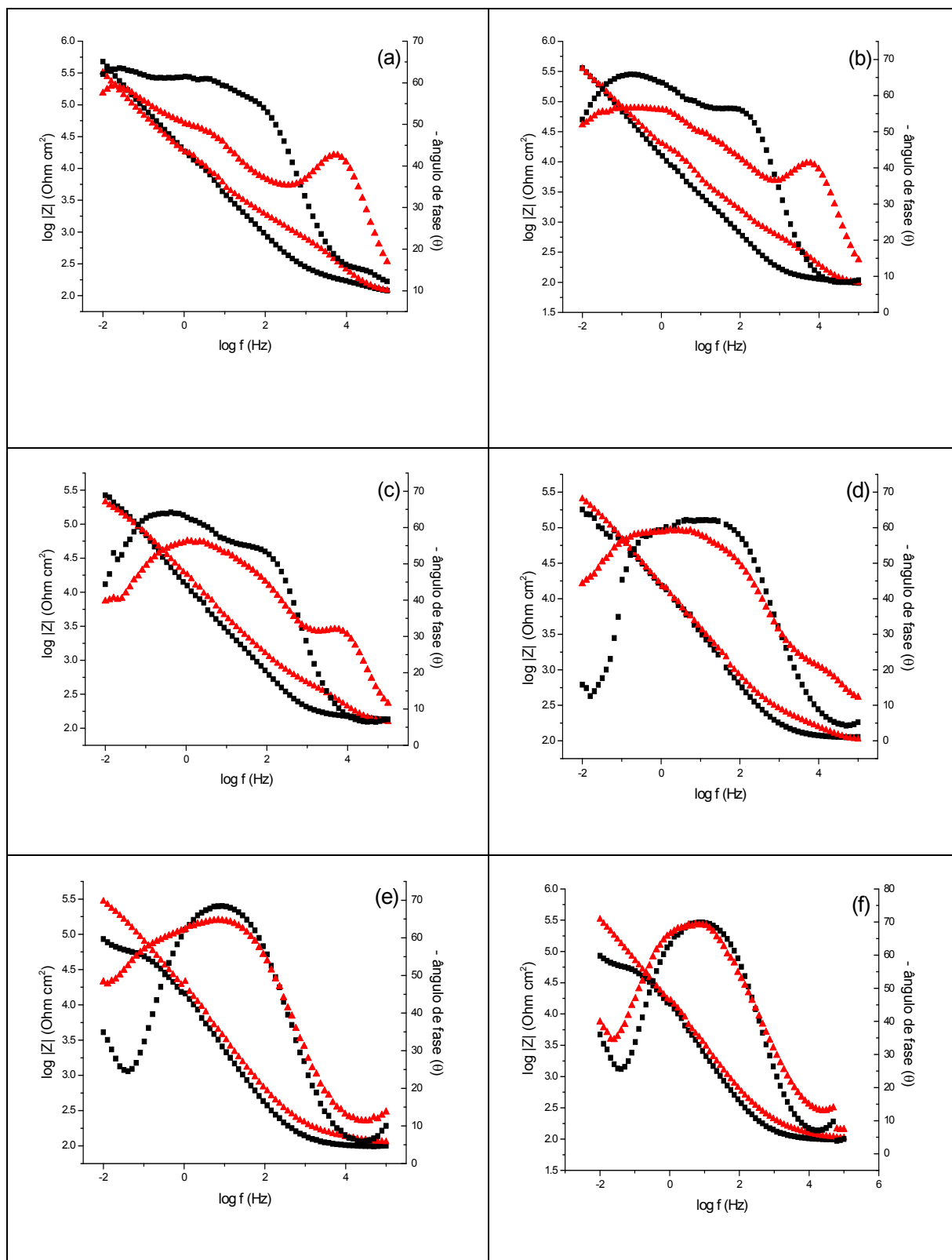


Figura 12: Diagrama de Bode para a liga AA1100 com os revestimentos de TEOS com incorporação de (■) $3,75 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de EDTPO, (▲) $3,75 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de EDTPO após 1h (a), 24h (b), 48h (c), 7 dias (d), 30 dias (e) e 50 dias (f) de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1}$ NaCl.

O diagrama de Bode para 1h de imersão do revestimento TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO apresenta três constantes de tempo. Em 24h as constantes da média e baixa frequência se acoplam e persiste uma constante bem separada na alta frequência. Esta constante da alta frequência possui θ em torno de 45° para 1h, 40° para 24h, 30° para 48h, 20° para 7 dias e a partir de 15 dias não é mais evidenciada. O valor do módulo total da impedância decai de $325,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ em 1h para $254,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ em 7 dias e para os demais tempos volta a assumir valores maiores, $293,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ em 30 dias.

A constante da alta frequência 50kHz pode estar relacionada a uma camada Al/fosfônico- Al-P-O. Na menor concentração este processo de relaxação não é verificado a partir de 24h. Dois motivos podem ser propostos para elucidar tal comportamento: menos ligações Al-O-P e/ou as moléculas de EDTPO estejam retidas na matriz de sílica. Possivelmente, a constante de tempo, em torno de 100Hz, seja relacionada com o revestimento TEOS/EDTPO e a constante de tempo nas médias frequências (1Hz) com óxido de alumínio.

Conforme mencionado para 24h de imersão os revestimentos com EDTPO apresentam duas constantes de tempo, RC, bem definidas e assim na simulação dos dados experimentais foi utilizado um circuito em série, apresentado na Figura 13. Os dados obtidos com o circuito elétrico para TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO imersos em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ por 24 horas são apresentados na Tabela 8. Verifica-se que o revestimento TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO permite a formação de um filme mais protetor.

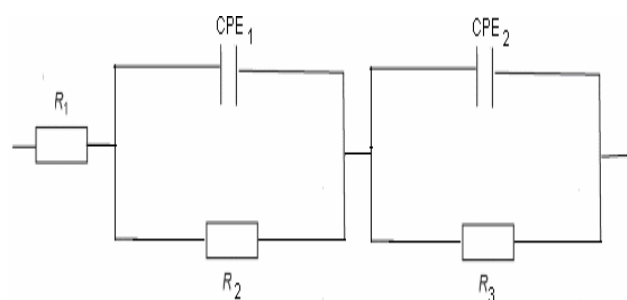


Figura 13: Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIE da liga AA1100 com os revestimentos TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ após 24h de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

Tabela 8: Dados do circuito equivalente para a liga AA1100 com os revestimentos TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO após 24 horas de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^2$)	n_{AF}	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} ($\mu\text{F cm}^2$)	n_{BF}
TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO	100,7	1,54	36,90	0,71	1215,0	20,25	0,77
TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO	105,2	169,2	16,10	0,65	1771,0	22,82	0,73

A comparação entre os diagramas obtidos para as duas concentrações de EDTPO com o tempo de imersão indica que a resistência de polarização a partir de 7 dias é inferior para a liga com o filme TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO. Além disso, os diagramas sugerem pela sobreposição das constantes de tempo em uma ampla faixa de frequência que ocorra um processo de adsorção mais efetivo com o revestimento TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO, concordando com os resultados obtidos na simulação.

I.3.5 Comparação entre os revestimentos

A fim de avaliar o desempenho dos revestimentos TEOS/ATMP e TEOS/EDTPO na proteção da liga de alumínio AA1100, foram realizadas curvas de polarização anódica e catódica, partindo do E_{corr} a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mostradas na Figura 14.

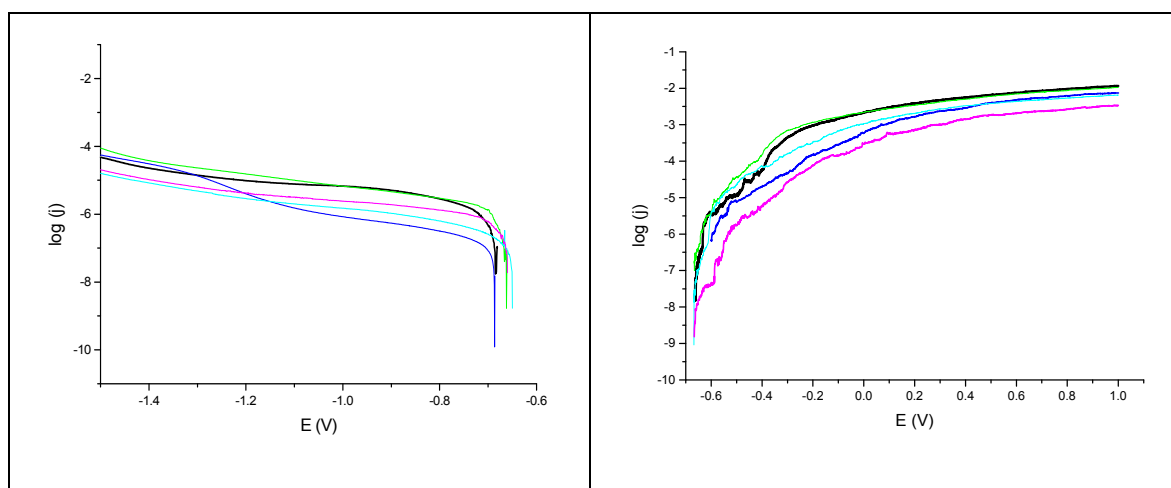


Figura 14: Curva de polarização catódica (a) e anódica (b) para a liga AA1100 com os revestimentos: branco (---); TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP (---); TEOS/ $5,00 \times 10^{-3}$ ATMP (---); TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO (---) e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO (---), imersos por 24h em $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl.

Observa-se uma diminuição das correntes anódicas quando a liga AA1100 é revestida com TEOS mais ácidos fosfônicos. Para o revestimento apenas com TEOS (branco) e $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ATMP as correntes atingem os maiores valores, indicando que estes revestimentos não são efetivos na proteção à corrosão. Isto é concordante com os resultados de espectroscopia de impedância. O revestimento TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO apresenta as menores densidades de corrente anódica, ou seja, a dissolução do metal está sendo dificultada. Não há alteração significativa nos potenciais de corrosão.

A observação das imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (Figura 15) indica que o revestimento TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ acompanha as irregularidades da liga nua. Entretanto a liga revestida propicia uma superfície mais homogênea com decréscimo da rugosidade de 264 nm da para 67 nm.

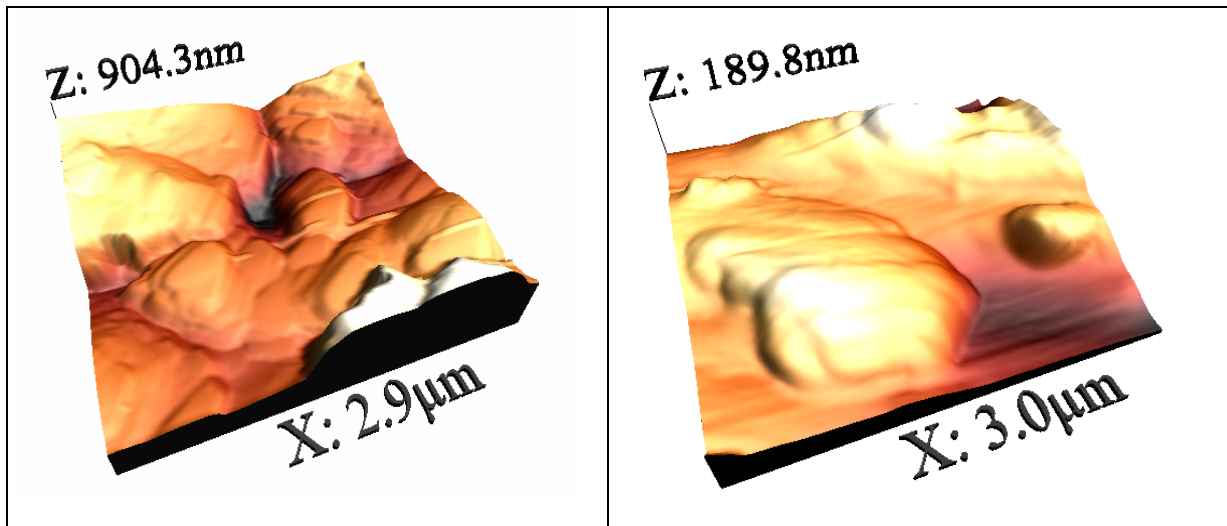


Figura 15: Microscopia de força atômica da liga nua (a) e do revestimento TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP (b) antes da imersão na solução de cloreto.

A Figura 16 apresenta a microscopia eletrônica de varredura para a liga com os revestimentos branco e TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$. As imagens revelam que o revestimento branco mostra ranhuras do processo de polimento, ao passo que estas ranhuras não estão presentes na imagem TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$, sugerindo um revestimento mais espesso que poderia dificultar a entrada de eletrólito, porém não é homogêneo e contém rachaduras, as quais são caminhos para a penetração de eletrólito e conseqüente diminuição do módulo da impedância total com tempo de exposição em solução contendo cloreto.

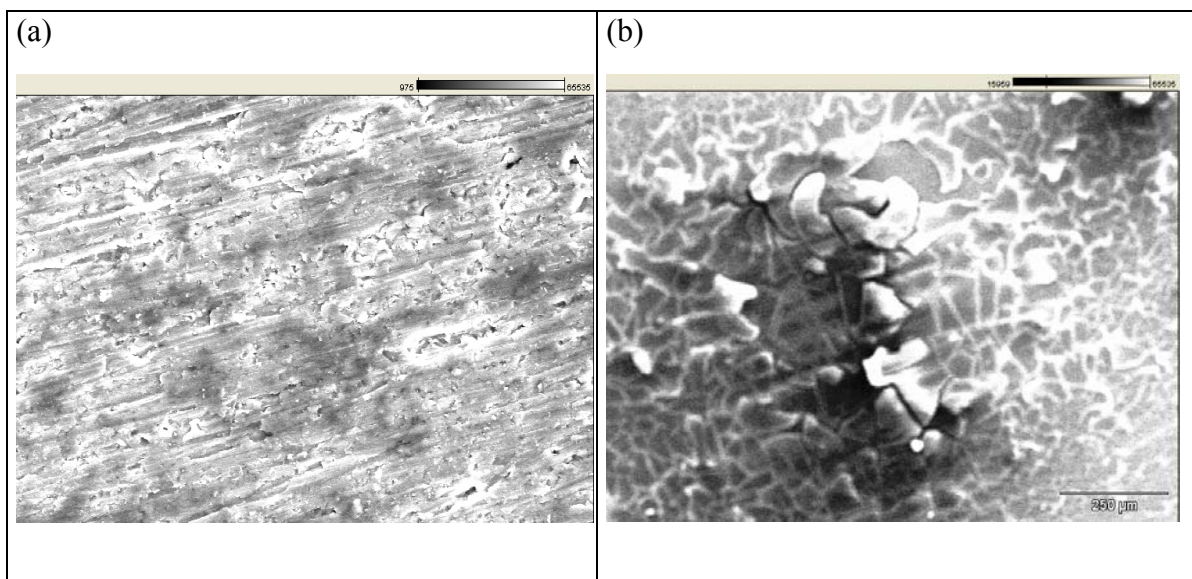


Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura da liga AA1100 com os revestimentos (a) branco e (b) TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP antes da imersão na solução de cloreto.

I.4 Conclusões

Verificou-se que o revestimento de TEOS não confere proteção à corrosão para a liga AA1100, pelo fato da rede de sílica formada ser hidrofílica. O comportamento eletroquímico do alumínio revestido mostrou-se dependente da concentração de ácido fosfônico adicionada ao sol-gel TEOS e da natureza do composto. Os ensaios realizados neste estudo revelaram que os revestimentos TEOS/ $5,00 \times 10^{-5}$ ATMP, TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP, TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO apresentam caráter protetor para a liga AA1100, devido à ação inibidora destes compostos e a possível formação da ligação Al-O-P, enquanto o revestimento TEOS/ $5,00 \times 10^{-3}$ ATMP mostrou comportamento eletroquímico semelhante ao da liga nua. Revestimentos TEOS/ $5,00 \times 10^{-4}$ ATMP e TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO permitiram a formação de filmes com menor porosidade, que se mantêm mais estáveis para tempos prolongados de imersão em cloretos.

Capítulo II Estudo de revestimentos TEOS/ácido fosfônicos para a proteção contra corrosão da liga AA2024

II.1 Revisão da literatura

II.1.1 AA2024-T3

As ligas da série 2XXX são ligas de alumínio que contem cobre como o segundo elemento majoritário. A liga AA2024-T3 tem grande destaque, sendo utilizada na indústria aeronáutica. A composição nominal desta liga é apresentada da Tabela 9. O símbolo T3 indica tratamento térmico que a liga foi submetida: solubilizada pelo aquecimento, resfriada a frio e envelhecida naturalmente⁶⁴. Após o tratamento térmico microestruturas heterogêneas são desenvolvidas na liga propiciando elevada resistência mecânica. No entanto, estas estruturas aumentam a susceptibilidade da liga à corrosão localizada e galvânica. A distribuição não homogênea de cobre na microestrutura desta liga causa uma baixa resistência à formação de pites.⁶⁴

Tabela 9: Composição química das ligas de alumínio 2024-T3 (% em massa)⁵⁷

Composição	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
Química										
Percentagem em massa (%)	Restante	3,8-4,9	1,2-1,8	0,5	0,5	0,3-0,9	0,1	0,15	0,15	0,15

Os tipos de partículas intermetálicas foram investigados por Buchheit e colaboradores⁶⁴ através de análises de EDS e são mostrados na Tabela 10. Pode ser observado que as partículas principais da liga são Al_2CuMg (fase S) e $Al_6(Cu,Fe, Mn)$ (fase θ). A razão atômica média para Cu:Fe:Mn é 2:1:1 na fase θ . Tais partículas constituem 61,3% e 12,3% da população total de partículas da liga, respectivamente. A fase S ocupa 2,7% da área superficial da liga e as partículas $Al_6(Cu,Fe, Mn)$ cerca de 0,85%. A quantidade de partículas indeterminadas é alta, uma das razões é que a composição química não pode ser estimada em partículas menores que 0,5 a 0,7 μm . As análises microquímicas com ponteira eletrônica

(EPMA) indicam que as partículas $Al_6(Cu,Fe, Mn)$ possuem 44 a 46% em massa de Cu e 14 a 16% em massa de Mg.

Tabela 10: Distribuição das partículas por tipo químico.⁽⁶⁴⁾

Tipo de partícula	Percentual total de partículas	Área percentual
Al_2CuMg	61,3	2,69
$Al_6(Cu,Fe, Mn)$	12,3	0,85
Al_7Cu_2Fe	5,2	0,17
$(Al,Cu)_6Mn$	4,3	0,11
Indeterminadas	16,9	0,37

Segundo o estudo de Liao e colaboradores⁶⁵ as partículas Al-Cu-Fe-Mn analisadas por EDS tem formato irregular (tipicamente $> 5 \mu m$ de comprimento), enquanto as partículas Al-Cu-Mg tem formato arredondado ($< 5 \mu m$ de comprimento). A imagem obtida por MEV pelos pesquisadores é apresentada na Figura 17. Em relação à matriz as partículas Al-Cu-Mg são anódicas e as partículas Al-Cu-Fe-Mn são catódicas. Utilizando a técnica de MEV os autores compararam a mesma área da superfície antes e após imersão em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 24h (Figura 18). Perceberam que algumas partículas desaparecem da superfície enquanto outras permanecem com dissolução da matriz ao seu redor destas partículas. As partículas arredondadas (Al-Cu-Mg) comportam-se catodicamente em relação à matriz. Tal resultado sugere que as partículas desta liga têm comportamento catódico independente de sua característica catódica ou anódica em relação à matriz.

Suter e Alkire⁶⁶ estudaram a iniciação de pites na liga AA2024-T3 em solução de NaCl utilizando microcélulas. As curvas de polarização das inclusões AlCuMg, AlCuFeMn e de uma área sem nenhum intermetálico na superfície da liga obtidas em NaCl 1 mol L^{-1} com microcélula de $20 \mu m$ são mostradas na Figura 19. É possível constatar a antecipação do potencial de pite para as inclusões em comparação com as áreas sem inclusões, mostrando que estas exercem papel decisivo no processo de iniciação de pites. Foram realizados quinze experimentos para cada inclusão e o potencial de pite para as inclusões AlCuMg variou de -700 a -150mv (SCE) e da inclusão AlCuFeMn variou de -200 a +950mV (SCE). Para a área sem inclusões o potencial de pite variou de +600 a +1000mV (SCE) em três experimentos realizados.

O potencial de corrosão em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ da liga e dos intermetálicos foi determinado por Buchheit⁶⁷. O valor versus ECS do potencial de corrosão para a matriz Al variou de -880 a -610 mV, para Al_2CuMg foi -920 mV e para AlCuFeMn foi encontrado -675 mV.

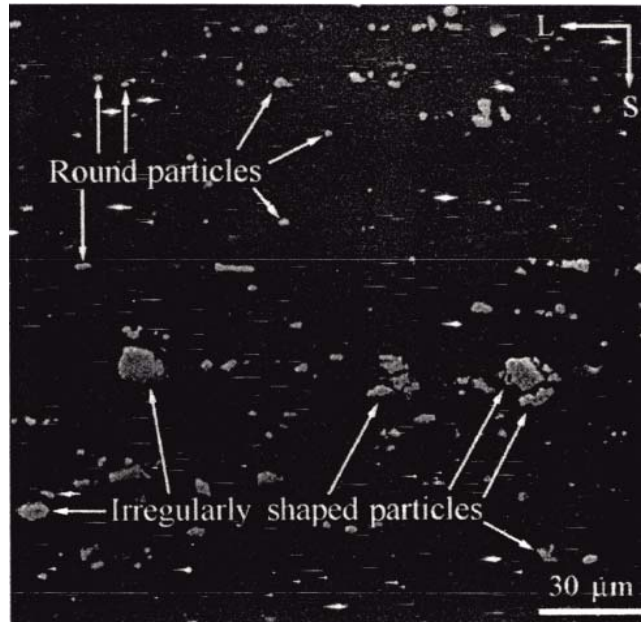


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura de uma área típica da superfície da liga AA2024-T3 mostrando a distribuição e o tipo de partículas. As partículas com formato arredondado (*round particles*) referem a Al-Cu-Mg e as com formato irregular (*Irregularly shapes particles*) a Al-Cu-Fe-Mn.⁽⁶⁵⁾

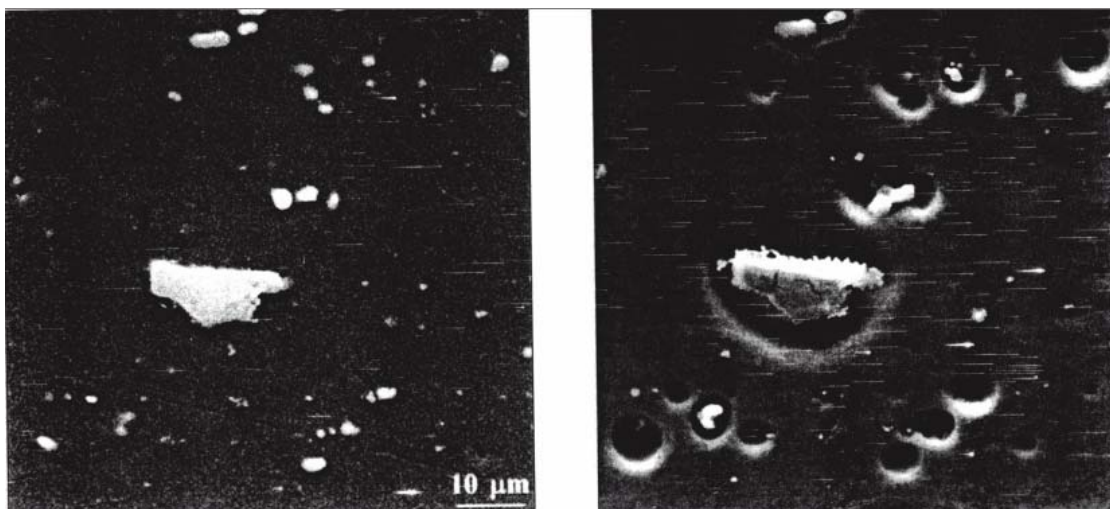


Figura 18: Comparação da mesma área da superfície (a) antes e (b) após imersão em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 24h.⁽⁶⁵⁾

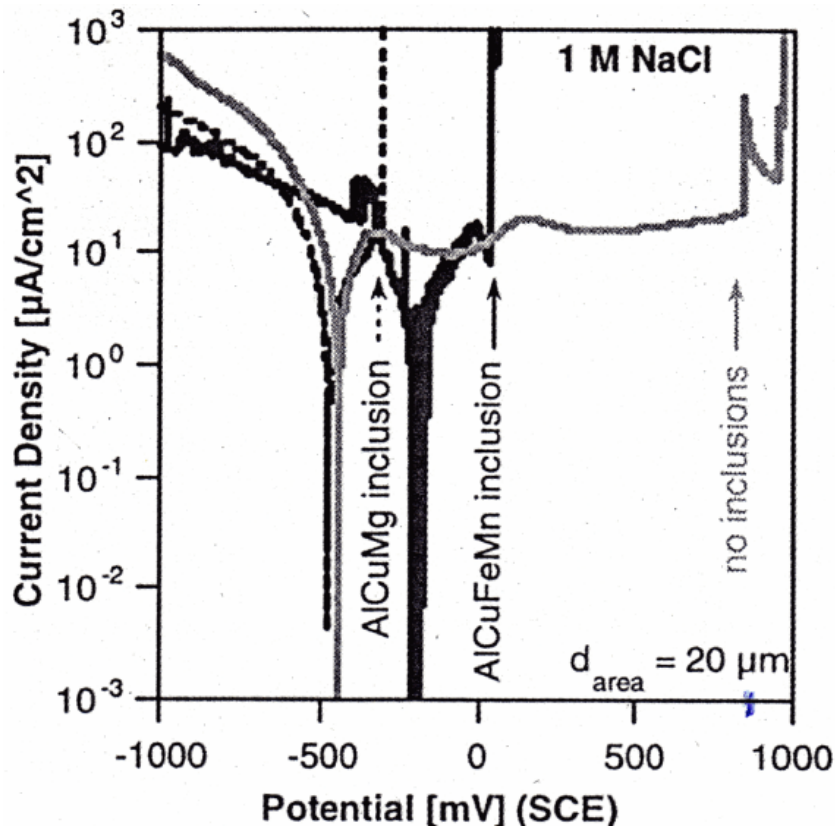


Figura 19: Curva de polarização da área contendo o intermetálico AlCuMg (curva pontilhada – *AlCuMg inclusion*), AlCuFeMn (curva escura- *AlCuFeMn inclusion*) e de uma área sem nenhum intermetálico na superfície da liga em NaCl 1 mol L⁻¹ a 1 mV s⁻¹.⁽⁶⁶⁾

No trabalho de Muller e Galvele⁶⁸ foi reportado que o aumento da concentração de cobre (0-5% em massa) acarreta o aumento do potencial de pite das ligas Al-Cu, em solução NaCl 0,1 mol L⁻¹. Para o alumínio puro o potencial de pite é -520 mV, para Al-1%Cu é em torno de -460 mV e para Al-5% Cu é -330 mV. Os mesmos pesquisadores⁶⁹ constataram que a adição de até 5% em massa do elemento de liga Mg não afeta o potencial de pite do Al no meio estudado NaCl 0,1 mol L⁻¹. O potencial das ligas Al-Mg pode variar cerca de 50mV dependendo da técnica utilizada: passo de potencial e *scratching*. As imagens obtidas por MEV mostraram que a morfologia dos pites é semelhante à encontrada para o alumínio puro.

Em soluções aquosas contendo cloreto há dissolução do alumínio e do magnésio da fase S, a qual se torna uma estrutura porosa rica em Cu e passa a atuar como um sítio catódico. Isto causa a dissolução da matriz ao seu redor.⁶⁴ Em trabalho posterior Buchheit e col.⁷⁰ propuseram que a energia superficial desta estrutura porosa é reduzida, ocorrendo o descolamento de alguns *clusters* ricos em cobre. Estes *clusters* são capturados pelo gel do produto de corrosão hidratado e movem-se devido à ação mecânica de crescimento do filme e

de fluxo de solução, conforme mostrado na Figura 20. Desta forma, o cobre é redepositado em várias zonas da superfície da liga, ocasionando os pites secundários, verificados em fotografias ópticas da liga AA2024 após 168h de exposição em câmara salina.⁶⁴

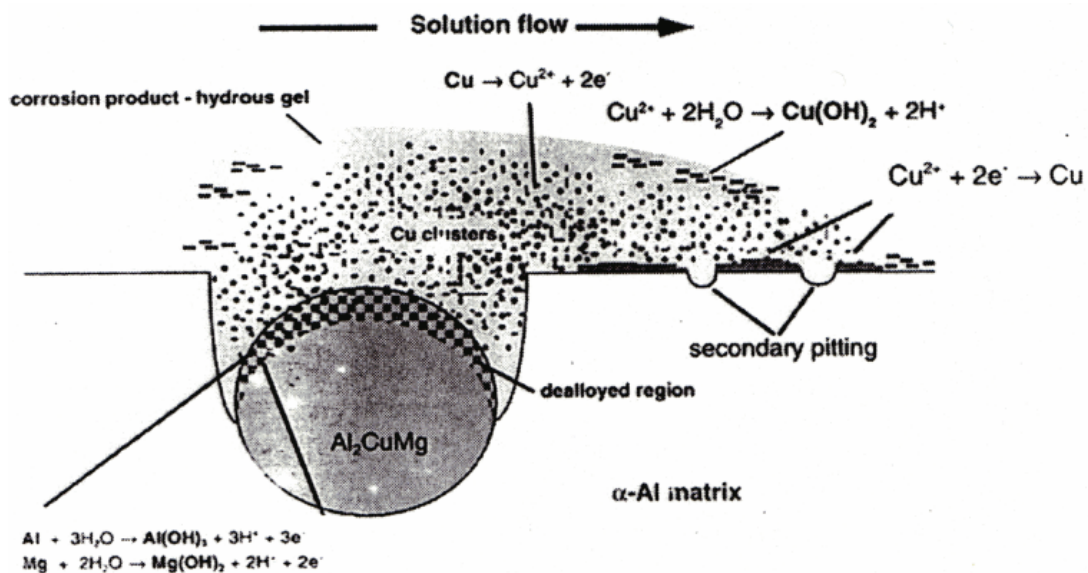


Figura 20: Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg na liga AA2024-T3.⁽⁷⁰⁾

II.1.2 Revestimentos de silanos=aplicados na AA2024

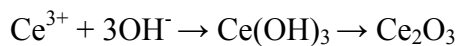
Hu e colaboradores⁷¹ investigaram a eletrodeposição e caracterização de filmes de BTSE na liga de alumínio AA2024-T3. A partir do potencial de circuito aberto ca. de -0.45V/ECS para liga de alumínio AA2024-T3 em solução de BTSE, dois potenciais anódicos (-0.40 e -0.20V/ECS) e três potenciais catódicos (-0.60, -0.80 e -1.0V/ECS) foram selecionados para deposição de filmes de silano. Os resultados indicam que a deposição em potenciais catódicos facilita a formação de filmes de silano e aumenta as propriedades inibidoras, enquanto potenciais anódicos deterioram a proteção dos filmes. A aplicação do potencial de -0.80V/SCE tornou os filmes mais compactos e espessos. A formação de filmes em potenciais catódicos é facilitada devido à formação de OH^- na redução do oxigênio ou na eletrólise da água que ocorrem próximo da superfície do eletrodo, estes íons gerados deslocam o equilíbrio na reação de condensação dos silanos, possibilitando maior grau de

condensação. Resultados semelhantes⁷² foram reportados para a eletrodeposição de filmes de viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano e dodeciltrimetoxisilano na liga AA2024, entre os potenciais testados -0.80V/SCE mostrou-se o mais eficiente. Independente do potencial aplicado os filmes com dodeciltrimetoxisilano apresentaram maiores valores de impedância na baixa frequência.

No trabalho de Wang e colaboradores⁹ após o tratamento mecânico a liga AA2024 foi imersa e sonificada em hexano e secas, sendo, então, imersa em soluções de hexano contendo alquil silanos $C_{18}SiMe_2Cl$, $C_{18}SiCl_3$, $C_{18}Si(OCH_3)_3$ e $C_8Si(OCH_3)_3$. Houve inversão da ligação na superfície, ou seja, as cadeias carbônicas interagiram com a superfície recoberta por hexano e apenas nas regiões onde o óxido de alumínio não foi removido a ligação Si-O-Al foi formada, resultando em um revestimento auto-organizável. Os revestimentos de $C_{18}SiCl_3$, $C_{18}Si(OCH_3)_3$ e $C_8Si(OCH_3)_3$ aumentaram a hidrofobicidade da superfície. Testes de câmara salina utilizando solução Harrison indicaram um melhoramento da resistência à corrosão para os revestimentos produzidos a partir de silanos contendo cloro na estrutura. Entretanto revelaram resistência na baixa frequência menor para os revestimentos com clorosilanos, resultado associado com a corrosão por pites gerada por íons cloreto oriundos do processo de hidrólise de silano.

Diversos inibidores inorgânicos têm sido incorporados a matrizes sol-gel para a proteção da liga AA2024. Voevodin e colaboradores⁷³ investigaram as propriedades anti-corrosivas de revestimentos sol-gel GPTMS/TPOZ (tetrapropóxido de zircônio(IV)) contendo $Ce(NO)_3$, $NaVO_3$ e Na_2MoO_4 sob AA2024-T3. Os filmes sol-gel com os inibidores anódicos $NaVO_3$ e Na_2MoO_4 não promoveram uma adequada proteção acarretando a desestabilização da rede sol-gel. Para os filmes dopados com cério a resposta eletroquímica foi muito semelhante a dos filmes não dopados.

De forma geral, a incorporação de sais de cério em matrizes sol-gel como BTSE²⁹ e misturas GPTMS/TEOS^{74,10} ou em camadas de conversão de cério e camadas de silano: metacriloxipropilmetoxisilano⁷⁵ propicia um melhoramento das propriedades anticorrosivas. Estes resultados são atribuídos à atuação do cério nos sítios catódicos da liga AA2024. Nestes sítios ocorre a redução do oxigênio com a formação de íons hidróxido. O íon Ce^{3+} reage com estes íons de acordo com a reação 4,⁷⁶ formando óxido/hidróxido de cério, os quais se depositam sobre os sítos catódicos, reduzindo as reações de redução e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão.⁷⁵



(Reação 4)

Palanivel et al²⁸ avaliaram a incorporação na matriz sol-gel [trimetoxisililpropil]amino (bis-amino)/VTMS de moléculas orgânicas de toluiltriazol e benzotriazol e sais inorgânicos de cério. Os três revestimentos mostraram propriedades protetoras para a liga AA2024. Contudo apenas para o revestimento que continha sais de cério foi verificada habilidade de auto-selamento.

Estudos com a utilização de bissilano para proteção da liga AA2024 são os mais reportados na literatura. Zhu e van Ooij²⁶ avaliaram a utilização de bis-[trimetoxisililpropil]amino (bis-amino), BTESPT (bis[triétoxisililpropil]tetraenxofre) e suas misturas. Revestimentos com bis-amino são hidrofílicos e positivamente carregados, devido à protonação dos grupos amina secundários, acarretando na atração de ânions como cloretos e com isso intensificação dos processos de corrosão. A aplicação do silano hidrofóbico BTESPT e da mistura 3:1 BTESPT/bis-amino proporcionou excelentes propriedades anticorrosivas e adesão ao substrato. A base para a proteção da mistura é a grande quantidade de BTESPT hidrofóbico. Em trabalho prévio,⁶¹ estes pesquisadores já haviam relatado a hidrofobicidade do revestimento BTESPT, atribuída às cadeias de S presentes nas suas moléculas, as quais aliadas à camada interfacial altamente reticulada retardam a penetração de água durante o processo de imersão, desta forma, a velocidade de corrosão é diminuída.

No estudo comparativo realizado por Cabral e colaboradores⁷ entre MPS (γ -mercaptopropiltrimetoxisilano), BTSE (bis-1,2-[triétoxisilil]etano e BTESPT (bis[triétoxisililpropil]tetraenxofre). Os filmes de bissilanos apresentaram maior espessura e melhor desempenho na proteção à corrosão em solução 0,1mol.L⁻¹ NaCl. Os resultados obtidos com espectroscopia de elétron Auger (AES) sugerem que uma superfície mais rica em Si e O é produzida quando se usa bissilanos, os quais são capazes de formar maior densidade de ligações Al-O-Si na interface e uma rede de silano mais organizada. Para o sistema com BTESPT a resistência a transferência de carga foi maior que para o BTSE e MPS. Conforme reportado pelo mesmo grupo, em outro trabalho,⁸ a presença de intermetálicos ricos em cobre facilita a formação do filme BTESPT mais uniforme, pois além da ligação Si-O-Me ilhas de Cu-S são formadas, devido a alta afinidade entre Cu e S presente na molécula de BTESPT. Com isso, há aumento da aderência no substrato e da proteção à corrosão.

Zheludkevich e colaboradores¹⁰ investigaram a influência da dopagem de sol-gel de um revestimento sol-gel TEOS/GPTMS com nanopartículas de ZrO₂, geradas a partir de

TPOZ, e com nitrato de cério para a liga AA2024. Através da técnica de EIE concluíram que a incorporação de nanopartículas de óxido de zircônio dopadas com nitrato de cério melhora as propriedades barreira dos revestimentos híbridos. O mesmo grupo⁷⁶ em trabalho posterior estudou os parâmetros: tempo de hidrólise (5 minutos, 1h, 2h), temperatura (ambiente e 50°C) de hidrólise do TPOZ e concentração de TPOZ (10 e 20% em mol). Nas imagens de AFM os revestimentos com 20% de TPOZ apresentaram partículas de maior tamanho que com 10%, devido à aglomeração. Com a mesma técnica foi identificado que os parâmetros nos níveis mais altos resultam em um maior número de nanopartículas. Nos testes eletroquímicos a presença de nanopartículas aumentou a proteção à corrosão dos revestimentos, através do bloqueio dos poros do revestimento. No trabalho de Palomino e colaboradores²⁹ foi verificado um efeito sinérgico entre nanopartículas de sílica e os íons cério para a proteção contra à corrosão da liga AA2024 quando incorporados a uma matriz sol-gel BTSE .

A incorporação de nanopartículas de sílica em revestimentos sol-gel BTESPT⁷⁷ possibilitou maior dureza e aumento das propriedades protetoras para a liga em 0,6 mol.L⁻¹ NaCl, até uma concentração ótima de 15ppm. Em concentrações maiores as nanopartículas adsorvem nos filmes tornando-os mais porosos e permitindo a entrada de eletrólito.

II.2 Procedimento experimental

II.2.1 Preparação do substrato

Corpos de prova de liga de alumínio AA2024-T3 foram submetidos ao polimento mecânico com lixas de carbetto de silício até granulometria 1200, seguido por enxágüe em água destilada e secagem com ar quente. Antes da imersão das amostras em banho de silano quatro pré-tratamentos foram testados conforme descrito abaixo:

A: Somente polimento mecânico, denominado MP;

B: A seguido de imersão por 5 min em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ácido acético, denominado aac;

C: B seguido de imersão por 2 min em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH (pH 12,0), denominado aacn e

D: A seguido de imersão por 2 min em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH (pH 12,0), denominado n.

Após a imersão nas soluções de ácido acético e NaOH as amostras foram lavadas com água destilada e secas com ar quente.

II.2.2 Preparação dos revestimentos

A composição dos banhos é a mesma da apresentada na Tabela 2 do Capítulo 1. Após a adição de todos os componentes do banho, foi realizada a agitação por 1h e repouso por 71h. No item Efeito do tempo de hidrólise, os tempos de repouso de 5 h, 23 h e 47 h também foram investigados.

Após os pré-tratamentos as placas foram imersas nos banhos de silano, o qual já havia ficado em repouso, onde permaneceram por 30 minutos, seguido pelo processo de cura por 1h em temperatura 90-100°C.

Nove sistemas TEOS/ácido fosfônico foram testados, conforme descrito abaixo:

1) MPTN4: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-4} ATMP após pré-tratamento MP.

2) aacTN4: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-4} ATMP após pré-tratamento aac.

- 3) aacnTN4: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-4} ATMP após pré-tratamento aacn.
- 4) nTN4: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-4} ATMP após pré-tratamento n.
- 5) aacTN5: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-5} ATMP após pré-tratamento aac.
- 6) aacTN3: filme obtido a partir do banho TEOS/ 5×10^{-3} ATMP após pré-tratamento aac.
- 7) aacTE5: filme obtido a partir do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-5}$ EDTPO após pré-tratamento aac.
- 8) aacTE4: filme obtido a partir do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO após pré-tratamento aac.
- 9) aacTE4ns: filme obtido a partir do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO com incorporação de 20 ppm de sílica pirogênica Wacker com granulometria de 70 a 80 nm, após pré-tratamento aac.

Para efeito de comparação a liga AA2024 foi revestida com um filme apenas com TEOS e outro apenas com EDTPO. O revestimento de TEOS foi obtido a partir do banho branco após pré-tratamento B. Revestimentos apenas com EDTPO obtidos a partir de um banho composto de 94% de etanol e 6% solução aquosa contendo fosfônico de modo que a concentração no banho fosse $3,75 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de EDTPO. O tempo de imersão e o processo de cura foram os mesmos que para os sistemas TEOS/ácido fosfônico.

II.2.3 Caracterização dos revestimentos

II.2.3.1 Técnicas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente em solução aquosa $0,05 \text{ molL}^{-1}$ NaCl (pH $\sim 6,2$). Utilizando a tradicional célula eletroquímica de três eletrodos: como eletrodo de trabalho foi usado placas de AA2024-T3 com área exposta de 1 cm^2 , como contra-eletrodo utilizou-se uma tela de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais no texto são relativos ao ECS.

Curvas amperométricas foram obtidas no potencial de -0,3V(ECS) por 1200s. Os ensaios de espectroscopia impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA), em diferentes condições experimentais, utilizando um aparelho AUTOLAB-PGSTAT 30. As medidas de impedância foram feitas sob controle potencioestático com uma amplitude de 10mV e um intervalo de frequências de 100 kHz até 10 mHz.

II.2.3.2 Técnicas de análise de superfície

Para as análises de superfície as amostras polidas com lixa até granulometria 2500. A análise da superfície foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS). O equipamento utilizado para o MEV-EDS foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 kV. As imagens de MEV apresentadas no trabalho foram obtidas por elétrons retroespalhados e as placas foram metalizadas com carbono antes da análise.

II.2.3.3 Espectroscopia de infravermelho (IV)

As medidas de IV foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu modelo IR-Prestige-21. O sol foi inserido na cela de seleneto de zinco e espectro foi coletado após 26 varreduras com resolução 4 cm^{-1} .

II.2.3.4 Medida de espessura

As medidas de espessura foram realizadas com o equipamento Dual Scope MP 20 Fischer. A espessurados filmes foi entre 0,4 a 0,7 μm .

II.3 Resultados e discussões

II.3 .1 Estudo da liga AA2024-T3 não revestida

II.3.1.1 Caracterização eletroquímica

Os diagramas de Bode e os diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 imersa em NaCl 0,05 molL⁻¹ por 1h, 24h, 48h, 72h, 7dias, 15dias, 30dias e 50dias são mostrados na Figura 21. A liga nua após 1h de imersão apresenta dois arcos capacitivos bem separados com máximos em 3,44 Hz e 40,6 mHz. A partir de 24h o arco capacitivo da baixa frequência é substituído por uma reta difusional. A frequência do máximo da constante de tempo da alta frequência em 1h é 3,4 Hz, em 24h diminui para 2,1 Hz e com o passar do tempo de imersão é deslocada para frequências ainda menores sendo igual a 1,1 Hz em 50 dias. Este deslocamento para frequências menores aliado com o estreitamento da curva log f x θ sugere a intensificação dos processos de corrosão, dissolução do alumínio e do magnésio da liga, como esperado devido à alta agressividade do meio. O ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência tem valor inicial de -68°, -57° após 72h e -50° para 50 dias de imersão, tendendo a valores menores e próximos de -45°, que caracteriza comportamento difusional.

A constante de tempo da alta frequência relaciona-se com a camada de óxido que ocorrem na superfície metálica e o comportamento difusional na baixa frequência sugere impedância de Warburg. Conde e col.⁷⁸ atribuem o aparecimento da impedância de Warburg à formação de caminhos secundários ou descontinuidades dentro do filme de óxido presente na superfície da liga. A impedância de Warburg (Z_w) é definida segundo Walter⁷⁹ como:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, σ coeficiente de impedância de Warburg (ohm s^{-1/2}) e $\omega = 2\pi f$ (rad s⁻¹)

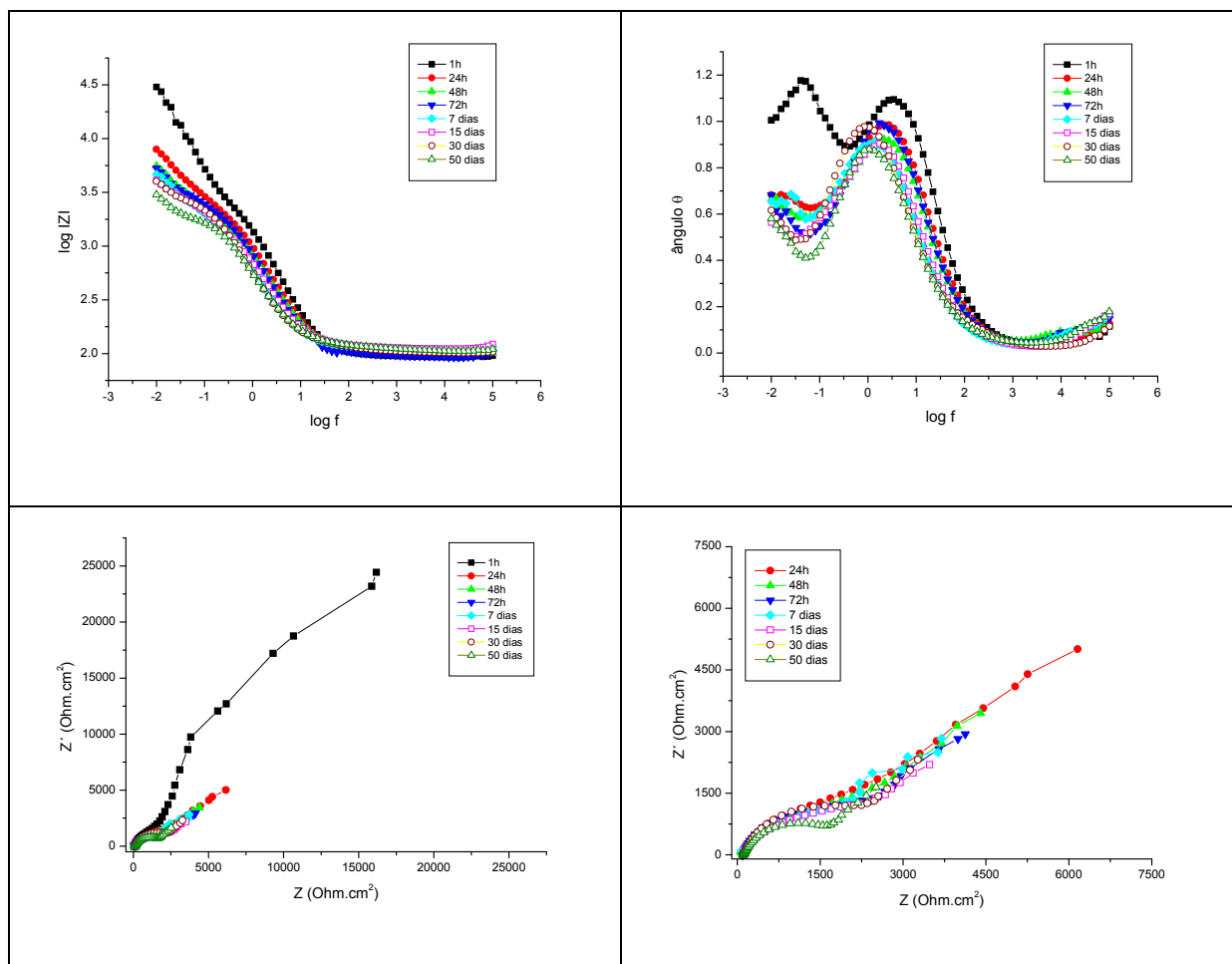


Figura 21: Diagramas de Bode e Nyquist para a liga AA2024-T3 após (■) 1h, (●) 24h, (▲) 48h, (▼) 72h, (◆) 7 dias, (□) 15 dias, (○) 30 dias e (△) 50 dias de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

O circuito equivalente usado para simular os dados obtidos após 1h de imersão (Figura 22) baseia-se no modelo proposto por Mansfeld e col.⁸⁰ para descrever a resposta de ligas de alumínio em consequência da corrosão localizada. O autor inclui o fator F como sendo a fração da superfície onde ocorrem os pites, sendo assim, a constante da alta frequência $R_p(1-F)$ CPE_p(1-F) corresponde ao desempenho da superfície não atacada e a constante da baixa frequência $FR_{pit}FCPE_{pit}$ aos defeitos do filme de óxido. Neste trabalho R_{AF} representa $R_p(1-F)$, CPE_{AF} a CPE_p(1-F) na alta frequência e na baixa frequência R_{BF} é FR_{pit} e CPE_{BF} é CPE_{pit}, seus valores estão na Tabela 11. Os valores elevados para R_{BF} podem estar relacionados tanto com a entrada de eletrólito nos pites quanto ao aumento da área efetiva pelo ataque do metal.

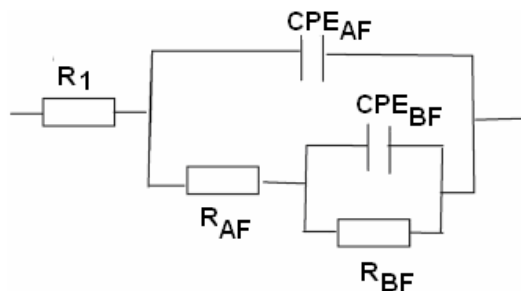


Figura 22: Circuito elétrico equivalente utilizado para simular os dados experimentais da liga AA2024 após 1h de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$.

Tabela 11: Dados do circuito equivalente para a liga AA2024 após 1h de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

R_1	R_{AF}	CPE_{AF}	n_{AF}	R_{BF}	CPE_{BF}	n_{BF}
$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	$(\mu\text{F cm}^{-2})$		$(\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	$(\mu\text{F cm}^{-2})$	
94,2	3,68	117,4	0,89	60,0	236,3	0,94

Quando o grau de ataque da superfície é muito alto pode-se assumir $F=1$, desta forma, para simular os dados experimentais dos demais tempos de imersão utilizou o circuito elétrico $R_1(CPE[R_2W])$ (Figura 23), proposto por Conde e colaboradores,⁷⁸, onde R_1 é a resistência da solução, R_2 resistência à transferência de carga e CPE a capacitância da dupla camada elétrica e W a impedância de Warburg. Os valores obtidos na simulação são apresentados na Tabela 12.

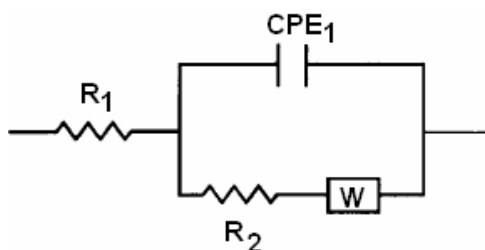


Figura 23: Circuito elétrico equivalente utilizado para simular os dados experimentais da liga AA2024 após 24h de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$.

Tabela 12: Dados do circuito equivalente para a liga AA2024-T3 após 24h, 48h, 72h, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 50 dias de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

	R ₁ (Ω cm ²)	R ₂ (kΩ cm ²)	CPE ₁ (μF cm ⁻²)	n ₁
24h	102,1	1,92	176,5	0,86
48h	103,6	1,75	228,0	0,84
72h	95,2	1,98	213,5	0,86
7 dias	110,7	1,70	328,7	0,84
15 dias	112,7	1,95	304,5	0,82
30 dias	107,2	2,38	373,3	0,82
50 dias	111,6	1,55	376,6	0,82

Com aumento do tempo de imersão os valores de resistência mostram pequenas oscilações, a capacitância aumenta de 176,5 μF cm² em 24h para 376,6 μF cm² em 50dias e a impedância de Warburg diminui. Este comportamento sugere que os produtos de corrosão, os quais predominam na superfície da liga após a imersão, como mostrado nas imagens obtidas por MEV a seguir, não propiciam uma efetiva barreira contra a entrada de eletrólito e a difusão das espécies. Conforme já mencionado, a corrosão da liga é intensa nas condições testadas e pode ser atribuída ao ataque da camada de óxido.⁸¹

II.3.1.2 Caracterização da superfície

Nas imagens obtidas por MEV (Figura 24a) da liga AA2024 são nítidas as ranhuras do polimento mecânico. Os pontos brancos da Figura 24a correspondem aos intermetálicos Al-Fe-Mn-Cu como detectado por EDS (Figura 24b). Após 48h de imersão (Figura 25a) surgem muitos pontos escuros. Com uma maior magnificação (Figura 25b) pode-se constatar que há duas regiões distintas em uma há grumos de formato irregular e aspecto craqueado, e de acordo com os resultados de EDS (ponto 1), estes são compostos de Al, Cu, O, Mg e Cl, sugerindo tratar-se dos produtos de corrosão da liga. A outra região bem escura, possivelmente, trata-se dos pites, de composição Al, Mg e Cu (ponto 2). Os produtos de

corrosão e os pites, predominam na superfície da liga, mostrando que a corrosão é intensa após apenas 48h de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$, sendo constatada visualmente.

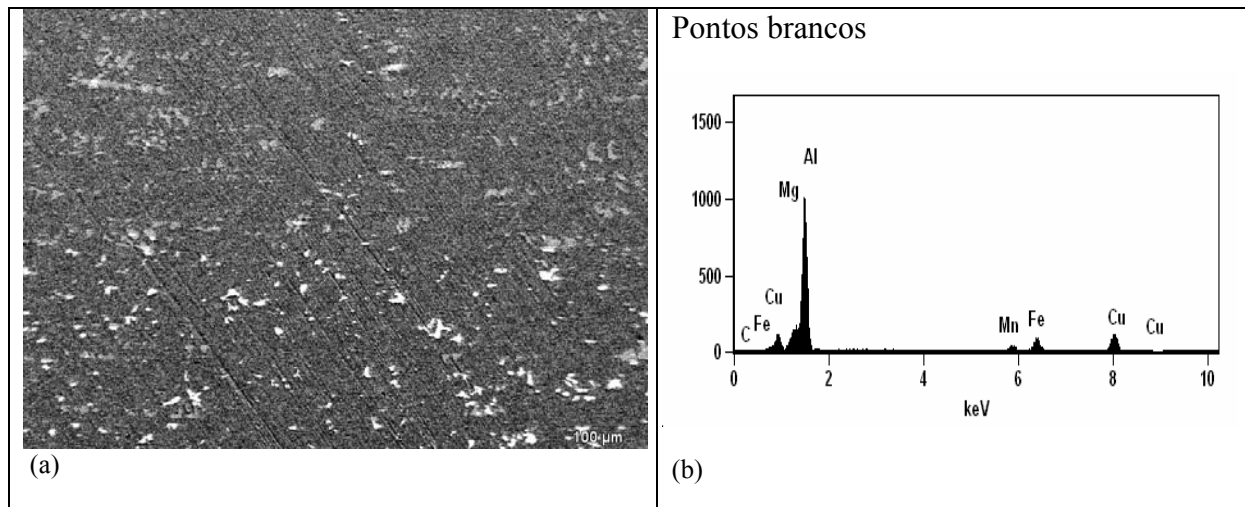


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 antes da imersão em solução de NaCl.

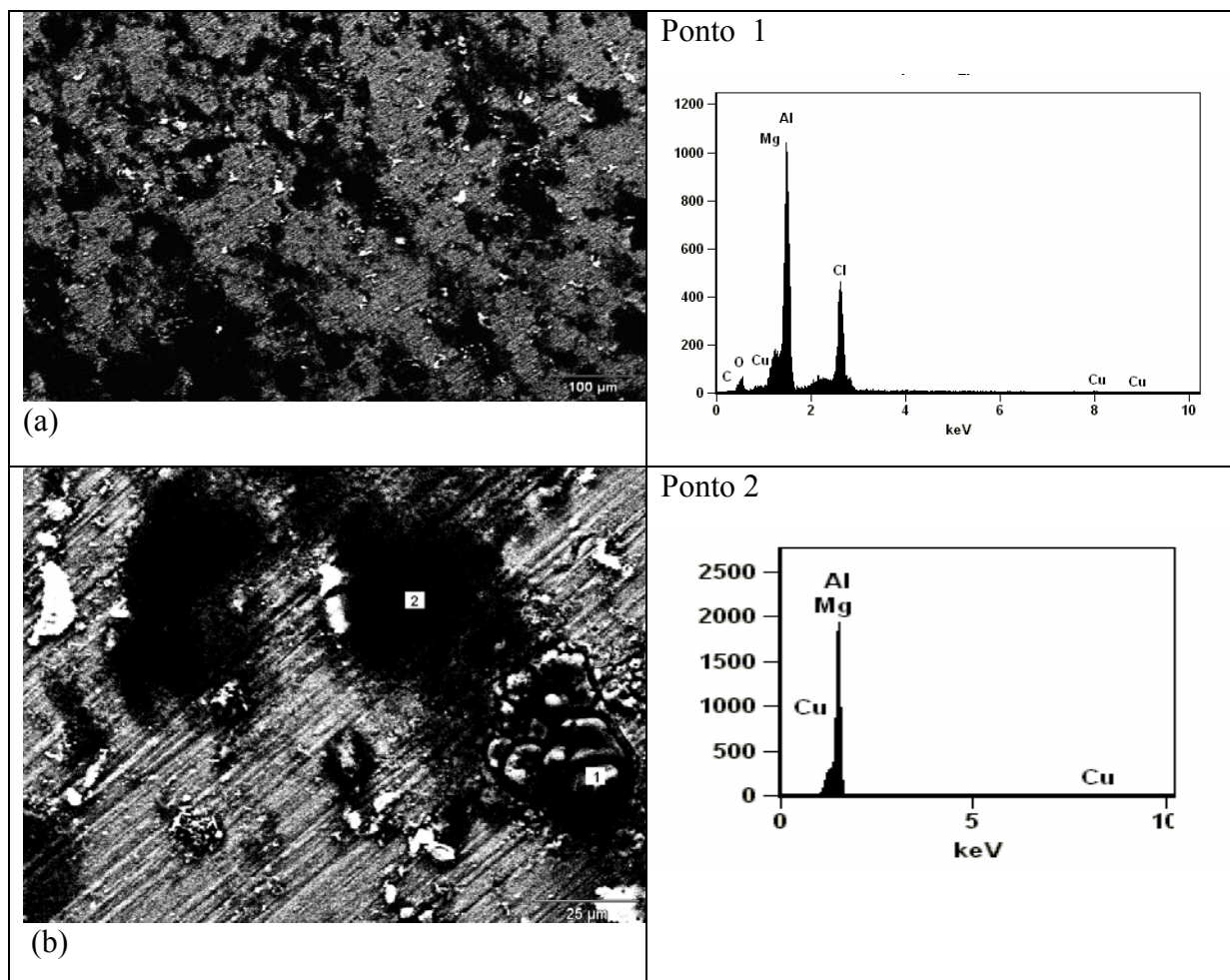


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 após 48h de imersão em $\text{NaCl } 0,05 \text{ molL}^{-1}$.

II.3.2 Efeito do pré-tratamento da liga na deposição de TEOS/ácido fosfônico

Quatro pré-tratamentos foram avaliados a fim de obter o melhor desempenho dos filmes TEOS/ácidos fosfônicos com a superfície da liga AA2024-T3. Neste estudo os corpos de prova foram submetidos aos pré-tratamentos MP, aac, aacn e n e após imersos no banho TEOS/ 5×10^{-4} ATMP e curados. A liga revestida foi caracterizada através de testes eletroquímicos (EIE e cronoamperometria) e de técnicas de superfície (MEV/EDS).

II.3.2.1 Caracterização eletroquímica

A evolução do comportamento eletroquímico da liga revestida com TEOS/ 5×10^{-4} ATMP após os quatro pré-tratamentos foi realizada através de EIE.

Os diagramas de Bode da liga revestida com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4 para 1h, 24h, 48h, 72h, 7 dias, 15 dias são apresentados na Figura 26 e para 30 dias e 50 dias na Figura 27. Uma diferença intensa pode ser observada entre eles, visto que o módulo de impedância total ($|Z_t|$) é mais de 1,0 ordem de grandeza maior para o filme aacTN4 até 72h e após 7 dias, pelo menos, meia ordem de grandeza maior quando comparado aos filmes nTN4 e aacnTN4.

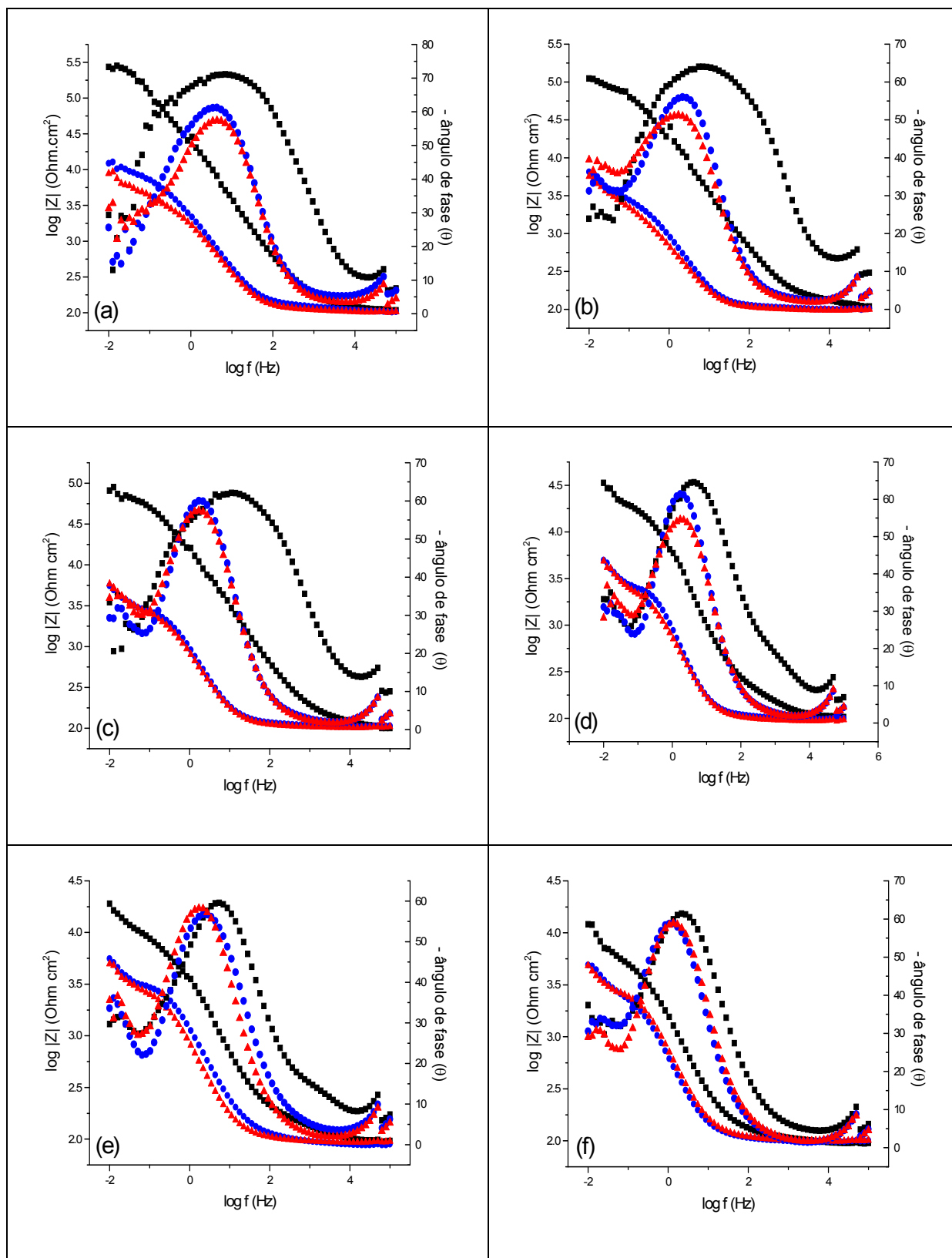


Figura 26: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4(■), aacnTN4(●), nTN4(▲) após 1h (a), 24h (b), 48h (c), 72h (d), 7 dias(e) e 15 dias (f) de imersão em $\text{NaCl } 0,05\text{molL}^{-1}$.

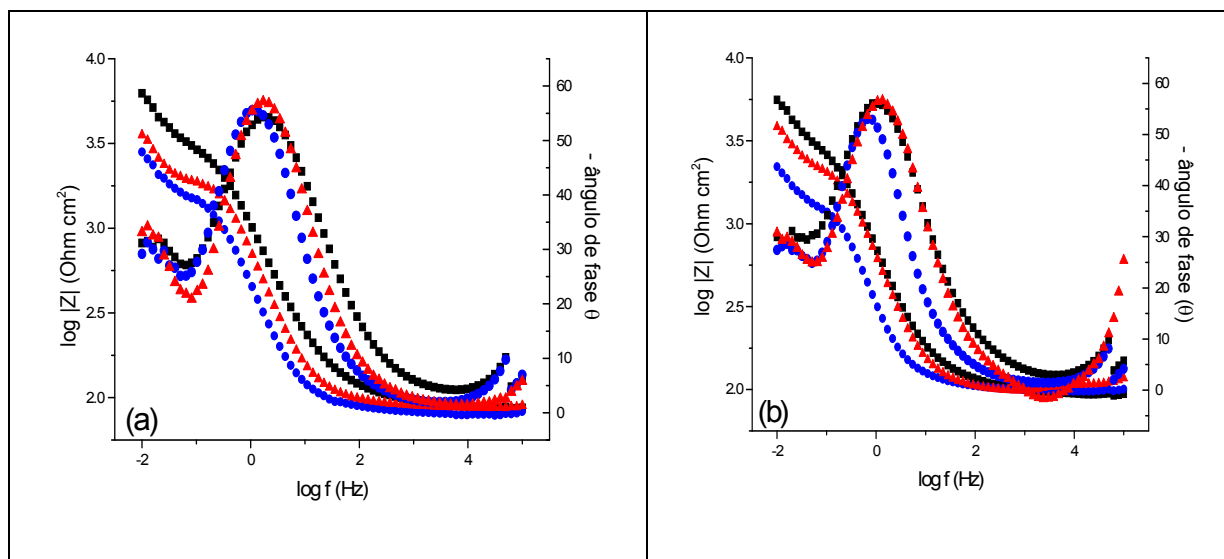


Figura 27: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4(■), aacnTN4(●), nTN4(▲) após 30dias(a) e 50dias(b) de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

Após 1h de imersão o Diagrama de Bode dos corpos-de-prova da AA2024-T3 com o filme nTN4 (Figura 26a) apresenta uma constante de tempo centrada em 5Hz. Apesar da dispersão, nota-se uma mudança nas curvas de $\log |Z|$ e do ângulo de fase em 0,1Hz indicando o surgimento de outro processo de relaxação, provavelmente, associado com a corrosão do substrato. O espectro da liga com filmes aacnTN4, assim como com o filme nTN4, possui um estreito perfil da curva do ângulo de fase x $\log f$. Neste tempo de imersão o revestimento da liga com aacTN4 produz um espectro com o perfil do ângulo de fase bem alargado compreendendo as frequências entre 1kHz e 100mHz, característico de filmes adsorvidos sobre o metal. Nas menores frequências a dispersão inviabiliza uma interpretação precisa, mas parece que não há o aparecimento de uma nova constante de tempo.

Os diagramas de Bode dos filmes nTN4 e aacnTN4 apresentam pelo menos duas constantes de tempo bem definidas a partir de 24h (Figura 24b-f e Figura 27). A constante de tempo da alta frequência (2 Hz) pode ser relacionada com a presença de um filme na superfície da liga, enquanto que a baixas frequências pode ser relacionada com o processo de corrosão do metal devido aos poros e defeitos do revestimento que permitem a entrada de água e eletrólito, como reportado por Tamborim e colaboradores⁷⁵ e por Hu e colaboradores.⁷²

As curvas do ângulo de fase (Figura 26a-c) para o filme aacTN4 até 48h de imersão são mais alargadas no intervalo de frequência (~ 10kHz até ~ 100mHz) do que as curvas para nTN4 e aacnTN4 (~100Hz até ~100mHz), indicando a sobreposição de duas constantes de tempo na alta e média frequência. Em 72 h e 7 dias (Figura 26e e 26f) há o desacoplamento

destas constantes e com um máximo do ângulo de fase em torno de -15° a 3kHz , o qual pode estar relacionado à degradação do revestimento com o aparecimento de poros que permitem a entrada de eletrólito, justificando este comportamento resistivo. A separação desta constante de tempo da alta frequência não é visualizada nos diagramas de Nyquist (Anexo1).

Após 15 dias os diagramas de Bode para o filme aacTN4 (Figura 26f e Figura 27), exibem um estreitamento da curva do ângulo θ na alta e média frequência e perfil muito semelhante aos filmes aacnTN4 e nTN4. Com uma constante de tempo na alta frequência em torno de 2Hz e outra na baixa frequência, relacionadas aos processos descritos acima para os outros dois revestimentos.

A segunda constante de tempo para aacnTN4 inicia em $81,9\text{mHz}$ de 24h até 50 dias, indicando que não há alteração na cinética do processo de corrosão. Para nTN4 é mais complexo iniciando em $64,8\text{mHz}$ para 24h, 48h e 72h, em $51,3\text{mHz}$ para 7 e 15 dias e a partir de 30 dias em $64,8\text{mHz}$. De forma geral, a segunda constante de tempo inicia em frequências um pouco menores a partir de 24h para o filme submetido apenas ao tratamento alcalino, sugerindo um pequeno retardo no processo de corrosão,⁸² indicando um filme mais protetor. Isto também foi constatado com os valores obtidos na simulação a seguir. A constante de tempo da baixa frequência para o filme aacTN4 começa em $40,6\text{mHz}$ para 24h e a partir de 48h tem início na mesma frequência que o filme nTN4.

Nos tempos iniciais de imersão até 72h o ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência para os filmes aacTN4, nTN4 e aacnTN4 (Figura 26 a-d) é em torno de -65° , -55° e -60° , respectivamente. Tais resultados podem indicar uma redução do controle difusional para os filmes aacTN4 em comparação aos demais. Há uma diminuição progressiva do ângulo de fase para o filme aacTN4 atingindo o valor de -60° após 15 dias. A mesma tendência ocorre para os filmes nTN4 e aacnTN4. Após 30 dias todos os filmes apresentam ângulo de fase próximo a -55° .

O polimento mecânico, sem posterior tratamento químico, também foi testado como pré-tratamento para a deposição do revestimento. Na Figura 28 são apresentados os Diagramas de Bode e de Nyquist para 1h, 48h e 15 dias para a liga revestida com MPTN4, aacTN4, aacnTN4 e nTN4. Apesar da alta dispersão dos espectros para o filme MPTN4, percebe-se que o módulo da impedância total ($|Z_t|$) para este filme em 1h é próximo do filme aacTN4, mas a partir de 24h (dados não mostrados) assume menores valores, sendo em 15 dias semelhante ao dos filmes aacnTN4 e nTN4. Além disso, o ângulo θ da alta frequência diminui significativamente, após 15 dias ($\theta \cong -40^\circ$), caracterizando um filme extremamente

poroso, evidenciando menores níveis de proteção em comparação com o filme aacTN4. Optou-se em não realizar a simulação para este pré-tratamento, pois não seria garantida a confiabilidade dos resultados, uma vez que, não foi possível a análise direta dos espectros devido à alta dispersão na baixa frequência, que inviabiliza a retirada dos parâmetros (R e CPE).

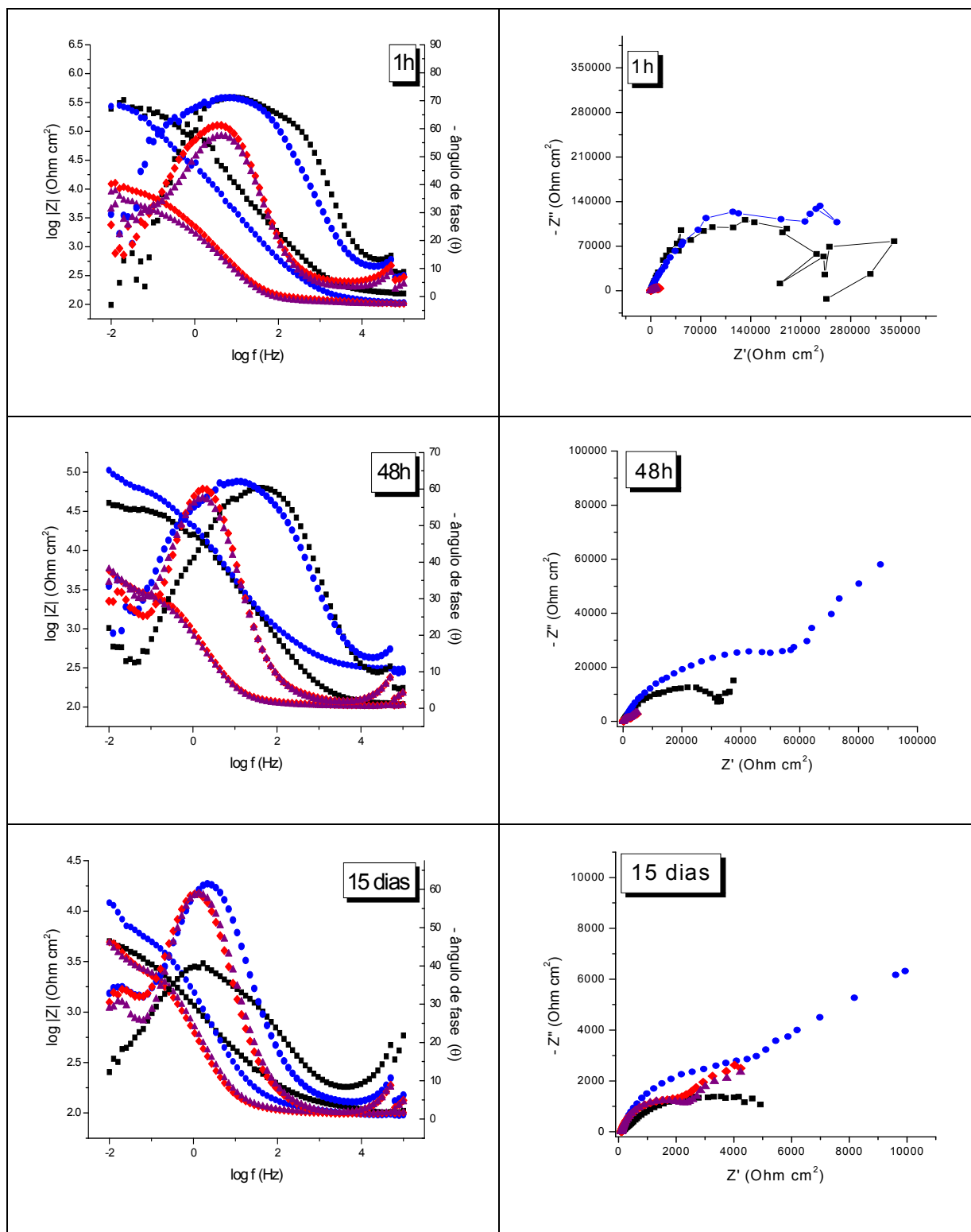


Figura 28: Diagramas de Bode e de Nyquist para a liga AA2024-T3 com revestimentos MPTN4(■), aacTN4(●), aacnTN4(◆), nTN4(▲) após 1h, 48h e 15 dias de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

A partir de 24h para os revestimentos nTN4 e aacnTN4 não houve mudança no processo de corrosão e os dados obtidos foram simulados utilizando o circuito equivalente $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(R_{BF}CPE_{BF})])$, onde R_s é a resistência da solução, CPE_{AF} e R_{AF} é a capacitância e a resistência da interface filme/solução, respectivamente, R_{BF} e CPE_{BF} resistência e capacitância dos processos de corrosão, conforme o trabalho de Metroke et al.⁴ Na simulação para metais pintados este circuito é frequentemente empregado.⁷⁹ O uso de CPE permite melhor ajuste dos dados experimentais quando comparado a modelos similares usando puros capacitores.⁴ O programa utilizado na simulação não consegue separar sem grandes erros três constantes de tempo até 7 dias para os filmes aacTN4. Desta forma e para facilitar a interpretação dos resultados todos os filmes foram simulados com o mesmo circuito após 24h. Na Figura 29 é apresentado o circuito equivalente usado para analisar os dados experimentais das amostras aacTN4, nTN4 e aacnTN4.

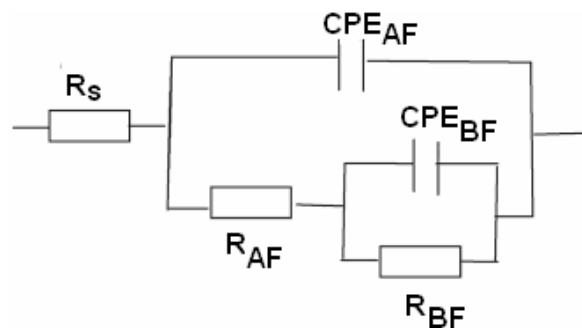


Figura 29: Circuito elétrico equivalente usado para analisar os dados experimentais das amostras aacTN4, nTN4 e aacnTN4 a partir de 24h de imersão.

O ajuste dos dados experimentais de EIE a partir de 24h para a liga com os filmes nTN4, aacnTN4 e aacTN4 encontra-se na Tabelas 13, 14 e 15, respectivamente.

Tabela 13: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme nTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} (mF cm^{-2})	n_{BF}	τ_{BF} (s)
24h	98,0	3,90	326,4	0,79	1,27	15,0	1,04	0,66	15,6
48h	103,5	3,09	249,3	0,84	0,77	7,37	2,65	0,77	19,5
72h	95,4	2,67	290,1	0,82	0,77	4,08	3,35	0,86	13,7
7 dias	95,2	3,14	247,9	0,83	0,78	4,50	3,67	0,96	16,5
15 dias	101,2	3,01	273,1	0,85	0,82	4,43	4,74	0,89	19,8
30 dias	90,0	2,11	264,8	0,86	0,56	4,54	6,21	0,95	28,1
50 dias	103,4	2,5	322,1	0,85	0,80	3,72	6,01	0,65	22,3

Tabela 14: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacnTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} (mF cm^{-2})	n_{BF}	τ_{BF} (s)
24h	102,4	3,24	222,8	0,82	0,72	8,53	1,69	0,82	14,4
48h	108,0	3,13	203,3	0,87	0,64	5,07	3,66	0,83	18,5
72h	101,1	2,81	201,7	0,89	0,57	4,96	4,09	0,81	20,3
7 dias	92,1	3,60	180,9	0,79	0,65	8,25	3,91	0,89	32,2
15 dias	100,6	3,06	327,8	0,85	0,55	4,82	3,16	0,89	15,2
30 dias	82,4	1,81	454,0	0,84	0,82	2,78	4,21	0,79	11,7
50 dias	101,1	1,49	683,7	0,85	1,02	2,50	4,82	0,62	12,0

Tabela 15: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN4 após 24h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} (mF cm^{-2})	n_{BF}	τ_{BF} (s)
24h	115,7	115,3	13,3	0,74	1,53	112,3	0,102	0,79	11,4
48h	104,1	81,4	16,2	0,70	1,32	192,9	0,094	0,89	18,1
72h	113,0	25,99	42,81	0,74	1,11	84,9	0,248	0,93	21,0
7 dias	103,3	13,05	75,0	0,71	0,98	32,1	0,435	0,69	13,9
15 dias	100,7	7,33	145,4	0,78	1,07	22,4	0,475	0,79	10,6
30 dias	91,1	4,32	236,4	0,73	1,02	15,7	0,916	0,85	14,4
50 dias	98,0	4,47	347,0	0,75	1,55	39,1	0,581	0,71	22,7

Para facilitar a visualização, os dados de resistência e capacitância obtidos nas simulações foram plotados em função do tempo de imersão (Figura 30). Na Figura 31 é mostrada a evolução das resistências para os filmes aacnTN4 e nTN4 com tempo de imersão, uma vez que os elevados valores de resistência para a liga com o filme aacTN4 frente aos demais não são nítidas as transformações com a exposição ao meio agressivo para estes filmes (Figura 30a e 30c).

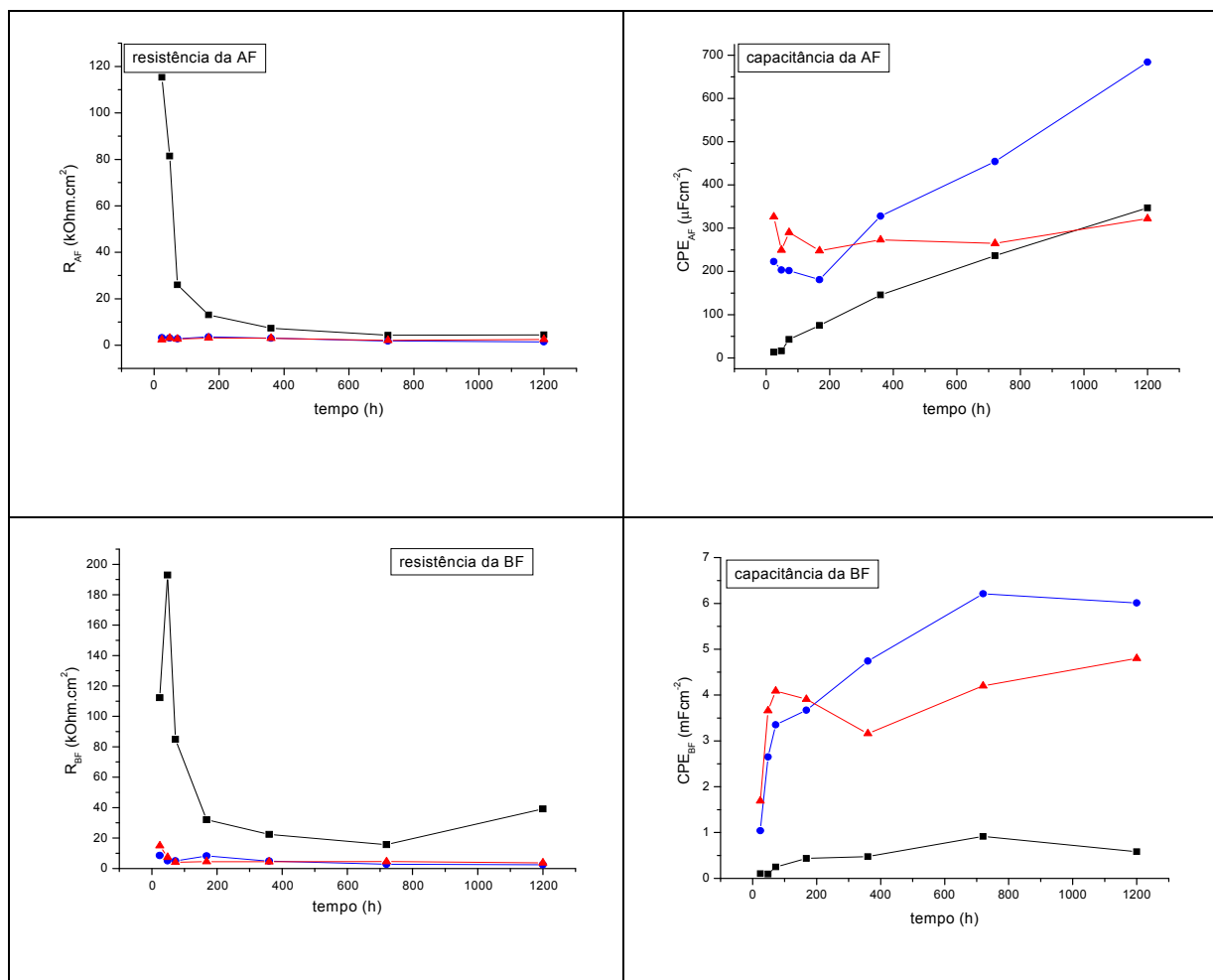


Figura 30: Evolução das capacitâncias e das resistências da alta e da baixa frequência para o filmes aacTN4(■) acnTN4 (●) e nTN4 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

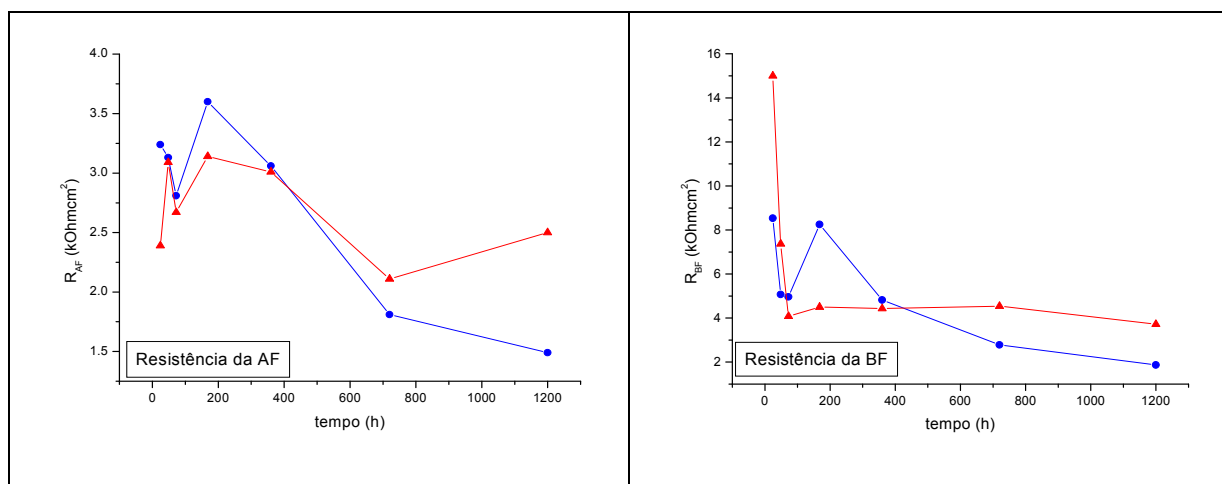


Figura 31: Evolução das resistências da alta e baixa frequência para o filmes acnTN4 (●) e nTN4 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

O valor de R_{AF} para a liga revestida com nTN4 decresce de 3,90 kOhm cm² em 24h para 2,67 kOhm cm² em 72h. Em 168h há um aumento da resistência (3,14 kOhm cm²), provavelmente, devido ao bloqueio dos poros pelos produtos de corrosão como descrito em trabalhos prévios,^{10,76} voltando a decrescer a partir de 720h. A mesma tendência ocorre para os filmes aacnTN4, os valores são semelhantes aos do filme nTN4 até 72h, em 168h um máximo de 3,60 kOhm cm² é atingido, retornando para 3,06 kOhm cm² em 15 dias. Os valores obtidos para estes filmes são ligeiramente maiores à R_{AF} da liga nua, entretanto a melhora não é significativa. Para o filme aacTN4 o valor de R_{AF} é cerca de trinta vezes maior do que os filmes com tratamento alcalino até 48h, em 7 dias decresce para 25,99 kOhm cm² e 13,05 kOhm cm² em 15 dias, valores ainda elevados em relação aos outros filmes. A R_{AF} continua diminuindo, em 30 dias e 50 dias alcançando 4,32 e 4,47 kOhm cm², respectivamente, duas vezes superior aos filmes pré-tratados com NaOH. Como R_{AF} descreve a resistência do revestimento a penetração de água e/ou eletrólito,⁴ o decréscimo dos seus valores com tempo de imersão revela a degradação dos três filmes de silano.

A capacitância da alta frequência para a liga com a camada nTN4 diminui de 326,4 μF cm⁻² para 290,1 μF cm⁻² em 72h e para 247,9 μF cm⁻² em 7 dias tornando a atingir maiores valores em 15 dias, decrescendo em 30 dias e aumentando em 50 dias. Após 24h a CPE_{AF} da liga com o filme aacnTN4 é 222,8 μF cm⁻² decaindo até 7 dias (180,9 μF cm⁻²), crescendo a partir de 15 dias. Os valores para estes dois revestimentos apesar de oscilarem são todos elevados, semelhantes ao da capacitância da alta frequência para a liga nua. A CPE_{AF} do filme aacTN4 depois de 24h é 13,3 μF cm⁻², aumentando com o tempo de imersão, e, após 15 dias de imersão é 145,4 3 μF cm⁻² Portanto, somente após 30 dias a capacitância assume um valor semelhante ao verificado para os demais filmes nos estágios iniciais de imersão. Este aumento com o tempo e exposição à solução de cloreto, pode ser associado com a entrada de água no filme de silano.^{10,76} Os menores valores encontrados para a liga com aacTN4 revelam a formação de um filme mais protetor.

Os filmes de aacTN4 apresentam melhores valores de resistência e capacitância na alta frequência em todos os tempo estudados, com uma diferença mais pronunciada até 15 dias.

Os valores da R_{BF} para a liga com os três revestimentos exibem um decréscimo com o tempo de imersão, sugerindo aumento do processo de corrosão da liga AA2024-T3.^{10,77} Para os filmes aacnTN4 e nTN4 desde o início os valores desta resistência são baixos, em torno de 4 kOhm cm² a partir de 72h para nTN4 e menores ainda para aacnTN4, para os quais em 50 dias R_{BF} é apenas 1,49 kOhm cm². A R_{BF} para os filmes aacTN4 é 112,3 kOhm cm² em 24h,

diminuindo com o tempo de exposição, após 72h é 32,1 kOhm cm². A maior magnitude da R_{BF} para a liga com a camada de aacTN4 indica maior resistência à corrosão frente à liga revestida após tratamento alcalino.

A tendência geral é o aumento do valor de CPE_{BF} para os três revestimentos indicando que o processo de corrosão ocorre continuamente no meio de cloreto. Em relação aos valores de CPE_{BF} a liga com o filme de aacTN4 é cerca de uma ordem de grandeza menor nos tempos de exposição estudados do que para os outros dois revestimentos, mais um indício da melhor performance anticorrosiva deste filme.

O desempenho na proteção à corrosão inferior dos filmes com pré-tratamento alcalino, está em desacordo com o resultado reportado por Frignani e colaboradores.⁶ Os autores reportam que este tratamento aumenta a concentração de hidroxilas na superfície do alumínio, e dessa forma, mais ligações metalo-siloxano são formadas, produzindo um filme mais protetor. O comportamento observado no presente trabalho pode ser atribuído ao fato dos íons hidróxidos da solução 0,5 molL⁻¹NaOH (pH 12,0) reagirem com óxido de alumínio formando o íon aluminato²⁻, de acordo com as reação:



Conforme Beccaria et.al⁸³ a proteção à corrosão ocorre devido a um efeito sinérgico entre o óxido de alumínio e o filme de silano, assim a dissolução do óxido de alumínio obtida com o pré-tratamento alcalino faz com que eficiência de proteção à corrosão seja diminuída.

Considerando a presença dos elementos de liga Cu e Mg, sabe-se que para o Mg a partir do pH 11,5 a superfície metálica é recoberta por hidróxido de magnésio Mg(OH)₂⁸⁴. Este pré-tratamento enriquece a superfície em cobre, acentuando a corrosão galvânica da liga.

O cobre é altamente suscetível ao ácido acético,^{85,86,87} sendo dissolvido preferencialmente durante o pré-tratamento com Hac. A partir dos dados de EDS verificou-se que ocorre uma diminuição da quantidade de Cu na superfície metálica em torno de 20%, para liga pré-tratada com ácido acético em relação à liga somente lixada. O desempenho superior do pré-tratamento com ácido acético frente aos demais se deve, possivelmente, a dois fatores:

(a) o processo de corrosão galvânica é reduzido com a diminuição de partículas mais nobres na superfície da liga,⁸⁸ ou seja, a menor razão catodo-anodo desacelera a corrosão galvânica.

(b) a menor tendência à formação hidróxido na superfície do cobre. A dissolução do Cu promove um enriquecimento superficial de Al e Mg os quais podem se apresentar na forma de hidróxidos favorecendo a formação da ligação metalosiloxano e metal-fosfônico.

Na Figura 32 é apresentado a cronoamperometria no potencial anódico de $-0,3V$ para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4, cujo potencial de corrosão no início do ensaio foi $-0,630$; $-0,612V$; $-0,619V$ e $-0,703V$, respectivamente. Os resultados da cronoamperometria confirmam que a liga com o filme aacTN4 apresenta melhor desempenho anticorrosivo, uma vez que a corrente é três vezes menor em relação à liga nua e ao filme nTN4 e duas vezes menor que o filme aacnTN4. A corrente atinge o patamar em poucos segundos para a liga com o filme nTN4, evidenciando o baixo nível de proteção deste revestimento. A diminuição das correntes anódicas deve-se a barreira física do filme de silano que reduz a área ativo da liga e a ação dos ácidos fosfônicos.

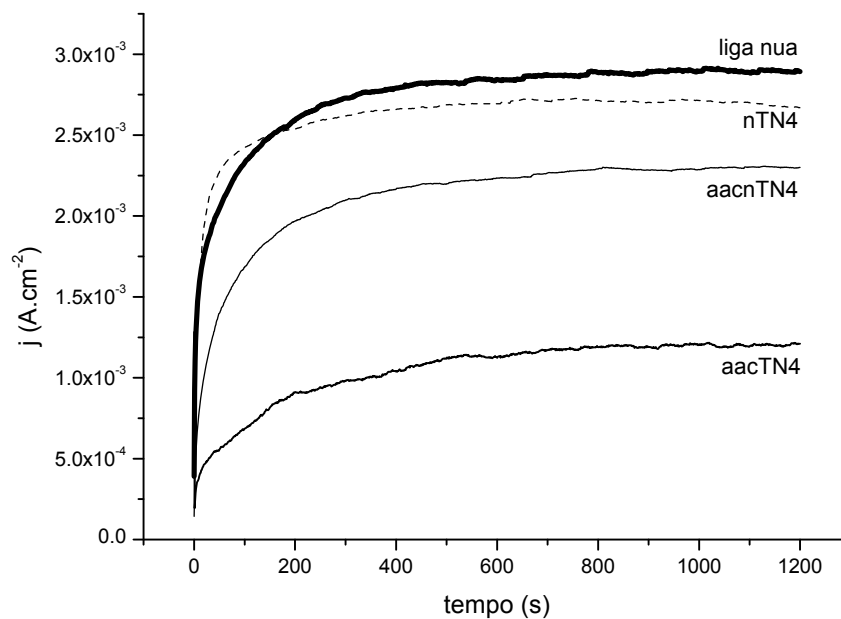


Figura 32: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico $-0,3V$ (ECS) para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4 após 24h de imersão em $0,05molL^{-1}$ NaCl.

II.3.2.2 Caracterização da superfície

Nas imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da liga com o revestimento aacTN4 é possível identificar as ranhuras do polimento mecânico e a presença de grumos (Figura 33(a)). No espectro de EDS foi identificado apenas Al, Cu e Mg. Com a magnificação de 900 vezes, (Figura 33(b)) percebe-se que os grumos têm formato irregular e nas análises de EDS foi verificada a presença de Al, Cu, O, Si e P com percentagem mássica de Si 70,51% e de P 1,15%. Os pontos brancos (ponto 1), assim como na liga nua correspondem aos intermetálicos Al-Cu-Mn-Fe, e apresentam pequena quantidade de Si 2,60%, maior que a concentração nominal de Si da liga, em torno de 0,5%, e 0,48% de P. No ponto 3 não foi detectado silício, e a concentração de P é baixa igual a 0,17%, valor acima da estimativa de erro, sugerindo que os ácidos fosfônicos podem se ligar e/ou adsorver ao substrato metálico independente da presença de TEOS. Filmes não uniformes concordam com os resultados eletroquímicos, onde mostram ser eficientes até 15 dias. Isto pode ser resultado da baixa concentração de silano utilizada e conforme Hu e colaboradores⁷¹ a complexa composição dos intermetálicos na liga AA2024 pode impedir a formação de um filme sol-gel uniforme.

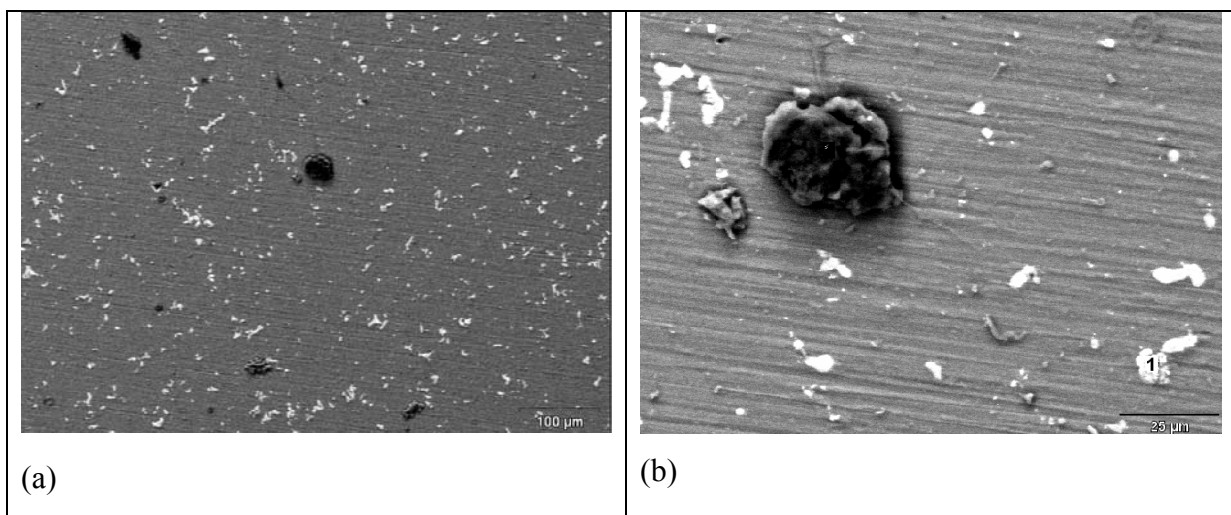


Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filme aacTN4 antes da imersão.

As micrografias das amostras nTN4 e aacnTN4 (Figura 34 (a) e (b)) mostram uma camada craqueada, não se pode descartar que estes *cracks* pode ser produzidos pelo vácuo do

MEV. No espectro geral de EDS alta percentagem de Si 44,25% para nTN4 e 35,38% para aacnTN4 foi detectada. Conforme reportado por Frignani e colaboradores⁶ o tratamento com NaOH propicia o aumento da concentração superficial de hidroxilas, dessa forma, mais ligações metalo-siloxano são formadas contribuindo na formação de um filme mais uniforme e protetor. Entretanto, neste trabalho o tratamento com NaOH é deletério no desempenho anticorrosivo do filme, fato relacionado com as rachaduras destes revestimentos, as quais tornam-se zonas preferenciais para o ataque dos íons cloreto e como mencionado anteriormente com a dissolução do óxido de alumínio.

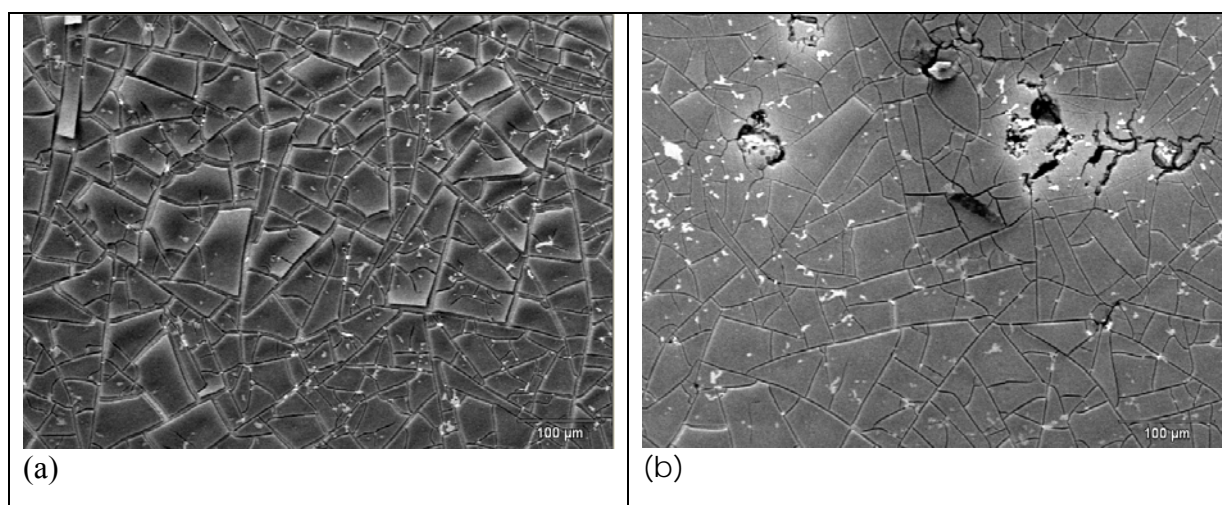


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes nTN4 (a) aacnTN4 (b) antes da imersão.

As imagens obtidas por MEV da liga com os três revestimentos após 48h de imersão em $0,05\text{mol.L}^{-1}$ NaCl são apresentadas na Figura 35. Na Figura 35(a) do revestimento aacTN4 após 48h de imersão os grumos, os quais antes da imersão apresentavam elevadas concentrações de Si continuam presentes. A composição de um destes grumos é apresentada na Tabela 16, onde se constata que a concentração de Si é ainda elevada, mas há a adsorção de Cl nesta área, indo ao encontro dos resultados eletroquímicos que mostram a diminuição da resistência com o tempo de imersão. Após 48h de imersão os filmes com tratamento alcalino (Figura 35 (b) e (c)) parecem estar inchados, ou seja, houve penetração de água e são visíveis áreas delaminadas. O filme aacnTN4 mostra nas análises de EDS (Tabela 17) uma diminuição da concentração de Si inicial do revestimento (ponto 2), exibindo nódulos (ponto 1) não presentes antes da imersão compostos de Al, Cu, Mg, Mn, O, Si e P. As análises de EDS para nTN4 (Tabela 18) revelam que, provavelmente, o ponto 1 trata-se, possivelmente,

de produto de corrosão sob o filme, sendo detectado Si e P, que o ponto 2 correspondente a liga sem revestimento, ou seja, uma área delaminada. O ponto 3 representa as áreas com revestimento, a concentração de Si diminui em relação as análises antes da imersão, sugerindo a dissolução do revestimento.

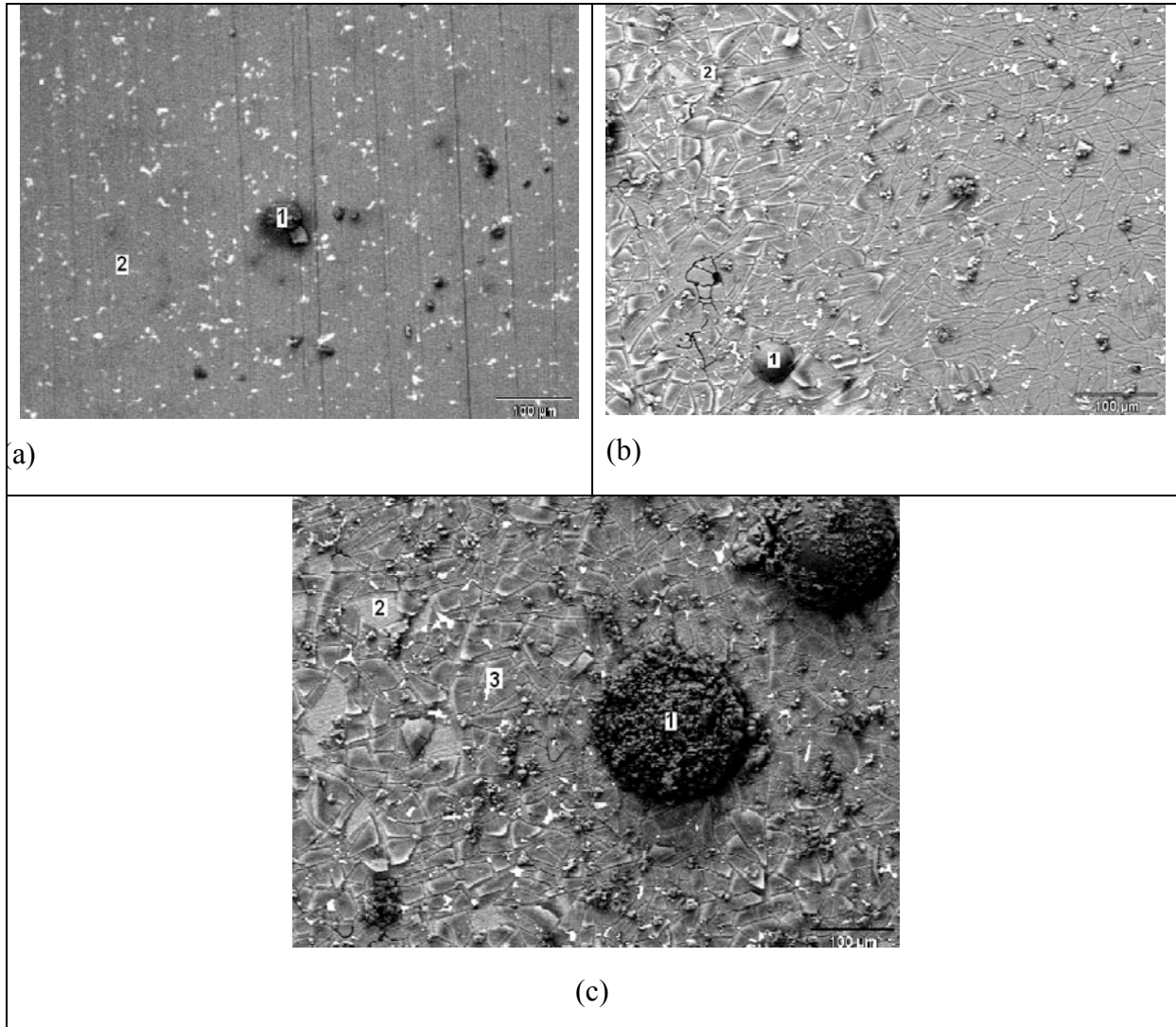


Figura 35: Microscopia de varredura para a liga AA2024 com o filme aacTN4(a) aacnTN4 (b) e nTN4 (c) após 48h de imersão em $0,05\text{mol.L}^{-1}$ NaCl.

Tabela 16: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento aacTN4.

	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>Cu</i>
Ponto 1	32.50	11.61	42.84	0.24	12.21	0.59

Tabela 17: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento aacnTN4.

	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>
Ponto 1	26.28	4.23	48.20	4.43	11.44		5.43
Ponto 2	6.63	5.91	69.17	9.20	0.19	1.21	7.68

Tabela 18: Concentração superficial de elementos estimada por EDS em percentagem mássica para a liga AA2024 com o revestimento nTN4.

	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>
Ponto 1	34.64	3.93	53.89	3.02	0.84	3.00		0.68
Ponto 2		6.29	88.86					4.86
Ponto 3	7.73	4.98	67.89	10.05	0.41		1.35	7.59

Conclusão parcial

O pré-tratamento com ácido acético mostrou-se o mais eficiente até 15 dias de exposição e foi escolhido para ser usado na avaliação do comportamento corrosivo dos revestimentos. Após 30 dias com o domínio da corrosão metálica não se tem grande diferença entre os pré-tratamentos.

II.3.3 Efeito da concentração de ATMP no desempenho dos revestimentos TEOS/ATMP

Três concentrações de ATMP ($5,00 \times 10^{-5}$, $5,00 \times 10^{-4}$ e $5,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) foram incorporadas a matriz de TEOS, sendo formados os filmes aacTN5, aacTN4 e aacTN3 sobre a liga AA2024-T3 após o pré-tratamento com ácido acético.

II.3.3.1 Caracterização eletroquímica

O comportamento corrosivo da liga AA2024-T3 revestida com os filmes de TEOS/ATMP foi monitorado através de EIE em função do tempo de imersão em solução aerada de 0,05 mol L⁻¹ NaCl. Os diagramas de Bode para a liga com os revestimentos aacTN5, aacTN4 e aacTN3 após 1h e 24h encontram-se na Figura 36 e após 48h, 72h, 7 dias, 15 dias e 30 dias na Figura 37. Observa-se a partir dos diagramas de Bode um significativo aumento do nível de proteção com os filmes aacTN4, que possuem os maiores valores de impedância a partir de 24h.

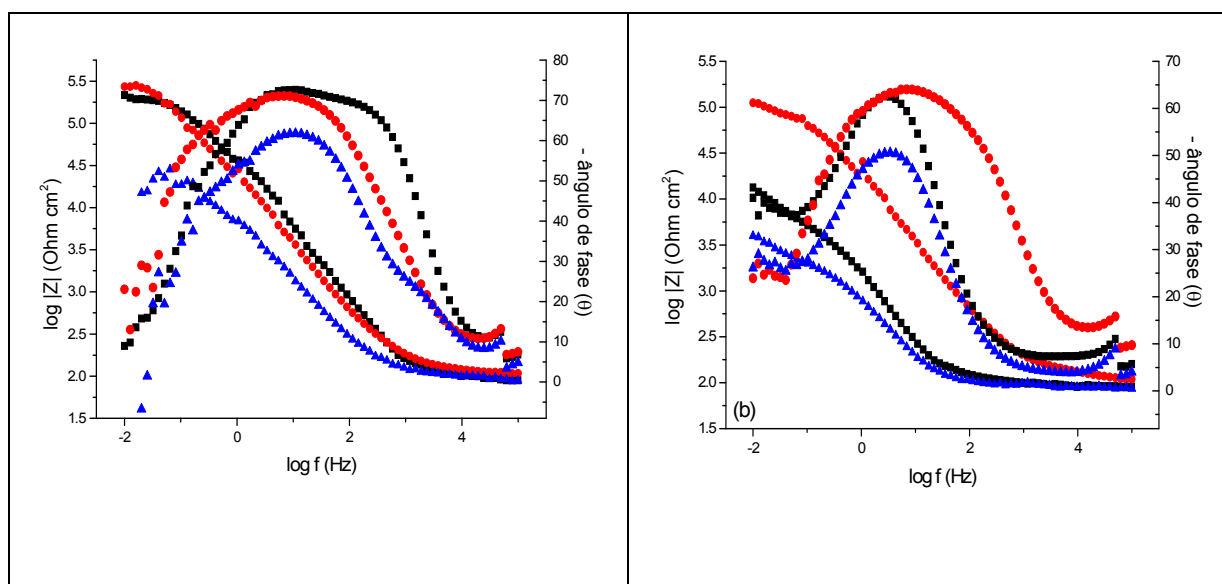


Figura 36: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes aacTN5 (■), aacTN4 (●) e aacTN3(▲) após 1h (a) e 24h (b) de imersão em 0,05 molL⁻¹ NaCl.

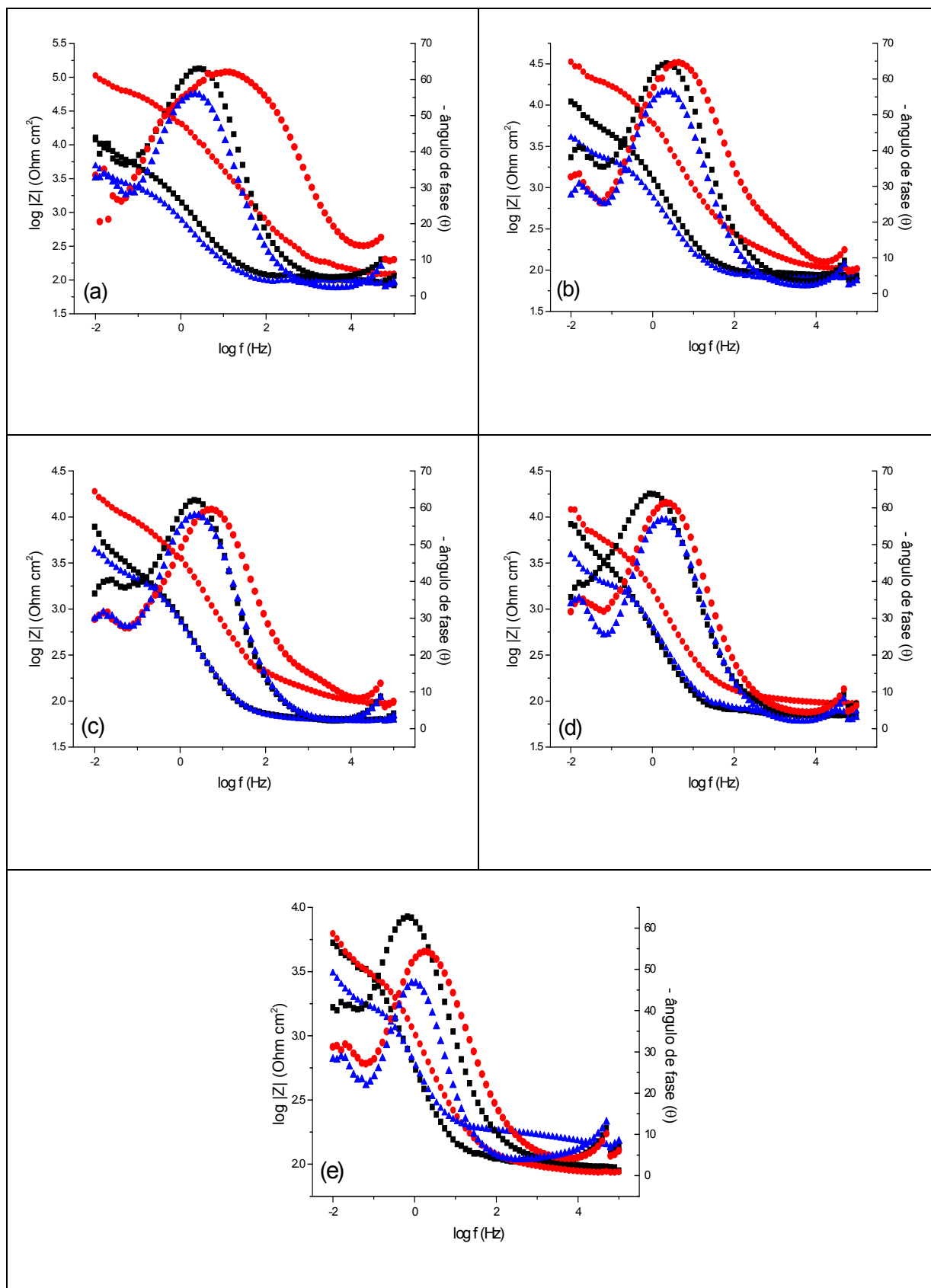


Figura 37: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes aacTN5 (■), aacTN4 (●) e aacTN3 (▲) após 48h (a), 72h (b), 7 dias (c), 15 dias (d) e 30dias (e) de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$.

Em 1h de imersão os espectros dos filmes aacTN4 e aacTN5 apresentam valor de módulo de impedância total praticamente igual, perfil da curva do ângulo de fase abrangendo uma ampla faixa de frequência (10 kHz-10 mHz) e dispersão na baixa frequência. Para este tempo de exposição em solução de NaCl os filmes aacTN3 apresentam uma constante de tempo da alta frequência (5kHz) com $\theta_{\text{máx}}$ de -20° , revelando tratar-se de um filme poroso e outra na média (10Hz), na baixa frequência a partir 0,05 Hz há indícios de comportamento indutivo.

É possível perceber através da análise dos espectros após 24h que o comportamento da liga com os filmes aacTN5 e aacTN3 é muito semelhante, revelando a presença de duas constantes de tempo. O processo de relaxação em altas frequências, isto é, superiores a 2Hz, foi associado com o filme de TEOS/ATMP sobre a superfície metálica, ao passo que, a constante de tempo da baixa frequência representa a interface metal/solução, indicando que o filme apresenta defeitos, que acarretam no contato do metal como eletrólito. O início da segunda constante de tempo após 1 dia e nos outros tempos para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN5 e aacTN3 é em 64,8mHz, com exceção de 7 dias que ocorre em 81,9mHz. Estas frequências são semelhantes as do filme aacTN4, não evidenciando retardo na velocidade das reações na interface metal/revestimento com relação à concentração de ATMP.

O ângulo de fase máximo para a constante de tempo da alta frequência é praticamente constante em torno de -63° para o filme aacTN5. Enquanto que para o revestimento com alta concentração de ATMP os valores são oscilatórios, para 24h é -50° , entre 48h e 15 dias é cerca de -57° , voltando a cair em 30 dias para -47° . Estes resultados sugerem que o filme com menor concentração de ATMP apresenta um comportamento com característica menos difusional que com a maior concentração de ATMP.

No ajuste dos dados obtidos para os filmes aacTN5 e aacTN3 será usado o mesmo circuito equivalente mostrado na Figura 29, as atribuições para os produtos RQ continuam válidas. Os valores dos parâmetros obtidos na simulação estão apresentados na Tabela 19 para o filme aacTN3 e na Tabela 20 para o filme aacTN5.

Tabela 19: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN3 após 24h de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

	R ₁ (Ω cm ²)	R _{AF} (kΩ cm ²)	CPE _{AF} (μF cm ⁻²)	n _{AF}	τ _{AF} (s)	R _{BF} (kΩ cm ²)	CPE _{BF} (mF cm ⁻²)	n _{BF}	τ _{BF} (s)
24h	77,9	2,44	286,6	0,74	0,70	5,02	2,28	0,79	11,46
48h	81,5	2,95	281,6	0,80	0,83	6,79	2,57	0,89	17,5
72h	78,1	2,70	271,1	0,78	0,73	4,22	3,14	0,93	13,2
7 dias	75,2	2,57	280,9	0,81	0,72	8,34	1,58	0,69	13,2
15 dias	77,3	2,26	328,2	0,81	0,74	7,65	2,53	0,79	19,3
30 dias	81,8	2,01	411,4	0,79	0,83	3,25	3,85	0,85	12,5
50 dias	98,1	1,20	448,9	0,86	0,54	1,64	6,81	0,71	11,2

Tabela 20: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTN5 após 24h de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

	R ₁ (Ω cm ²)	R _{AF} (kΩ cm ²)	CPE _{AF} (μF cm ⁻²)	n _{AF}	τ _{AF} (s)	R _{BF} (kΩ cm ²)	CPE _{BF} (mF cm ⁻²)	n _{BF}	τ _{BF} (s)
24h	70,6	7,57	144,1	0,79	1,09	32,66	0,125	0,67	12,9
48h	76,5	6,60	154,1	0,80	1,02	34,58	0,379	0,89	13,1
72h	69,8	6,28	168,7	0,82	1,06	21,83	0,752	0,80	16,4
7 dias	76,4	3,05	260,0	0,84	0,79	22,00	0,814	0,63	17,9
15 dias	77,8	7,83	432,7	0,76	3,39	18,34	0,732	0,72	13,4
30 dias	80,5	6,74	420,0	0,78	2,83	19,10	0,852	0,72	16,3
50 dias	78,1	4,68	329,2	0,87	1,54	9,18	0,781	0,67	7,2

Para uma melhor visualização dos valores de resistência e capacitância de obtidos nas simulações foram plotados em função do tempo de imersão (Figura 38).

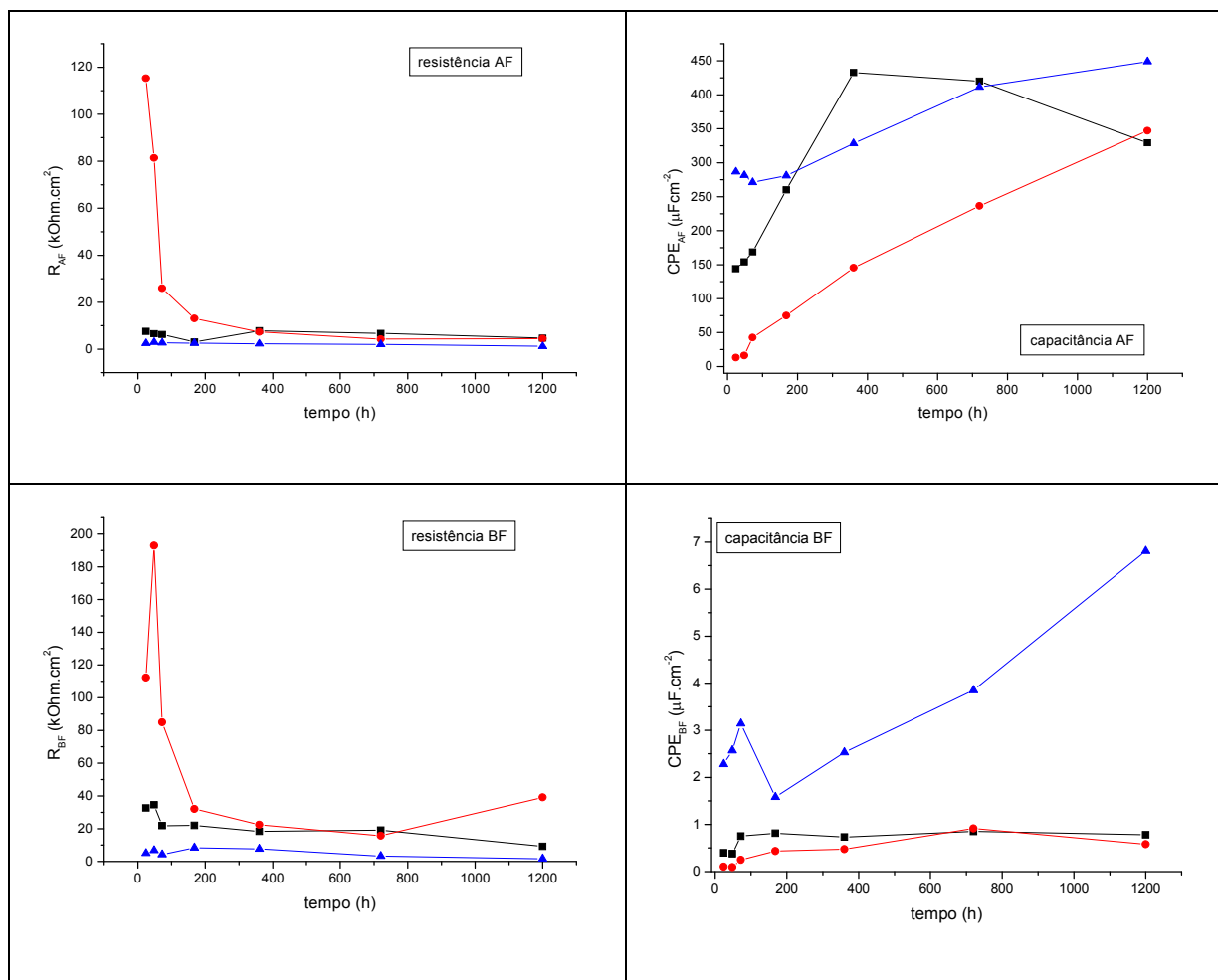


Figura 38: Evolução das capacitâncias e das resistências da baixa e da alta frequência para o filmes aacTN5(■) aacTN4 (●) e aacTN3 (▲) com tempo de imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

A R_{AF} para a liga com o revestimento aacTN5 diminui de 1h (7,57 kOhmcm²) para 7 dias (3,05 kOhm cm²) e tem um pico máximo em 15dias (7,83 kOhm cm²), retornando a menores valores 4,58kOhm.cm² em 50 dias. Para que esta resistência, a qual é relacionada com a entrada de eletrólito, aumente em 15 dias deve existir um impedimento a esta entrada, conforme Montemor e col.^{10,76} ocorre o bloqueio dos poros da camada de silano pelos produtos de corrosão. A liga com o filme de aacTN3 mostra pequenas oscilações da R_{AF} de 1h (2,44 kOhm cm²) para 7 dias (2,57 kOhm cm²) e depois diminui para 1,20 kOhm cm² em 50 dias, estes valores são semelhantes aos da R_{AF} da liga nua, indicando que esta concentração não propicia a formação de um filme protetor. Os filmes aacTN4 propiciam a liga maiores valores de R_{AF} que os filmes aacTN3 durante todos os tempos de imersão acompanhados e que os filmes aacTN5 até 7 dias, assumindo após valores similares.

A CPE_{AF} é $286,6 \mu F cm^{-2}$ para a liga com o revestimentos aacTN3 e $144,1 \mu F cm^{-2}$ para aacTN5 em 24h e tende a aumentar com o tempo, devido a penetração de solução eletrolítica através do seio do revestimento. Estes valores são elevados e não caracterizam um filme com propriedades anticorrosivas. Já a CPE_{AF} para o filme aacTN4 só a partir de 15 dias é que há um grande acréscimo no seu valor.

A adição da concentração ótima de ATMP permite o retardo do processo de corrosão da liga até 15 dias, em relação às demais concentrações testadas.

Com o tempo a R_{BF} diminui para os revestimentos independentes da concentração de ATMP, sugerindo a intensificação dos processos de corrosão. Analisando os valores de R_{BF} pode-se elencar aacTN4>aacTN5>aacTN3 até 7 dias para o qual R_{BF} é 32,1; 22,0; 2,57 kOhm cm^2 , respectivamente. A partir de 15 dias a resistência de transferência de carga para os filmes com as menores concentrações é similar e maior que para o filme com maior concentração de ATMP.

Para a liga com a camada de aacTN5 a CPE_{BF} é maior que para aacTN4 até 15 dias e após 30 dias é semelhante. Os valores de CPE_{BF} para aacTN3 são elevados e comparáveis aos dos filmes nTN4 e aacnTN4.

A análise de todos os parâmetros revela que o filme com a maior concentração de ATMP não confere proteção à corrosão para a liga AA2024. Este resultado é concordante com o obtido para a liga AA110. Gunasekaran e colaboradores⁴⁷ afirmam que os ácidos fosfônicos quando utilizados em soluções como inibidores em alta concentração podem dissolver o óxido de alumínio. Com a dissolução do óxido a proteção à corrosão é reduzida, visto que segundo Beccaria⁸³ a proteção a corrosão é um efeito sinérgico entre este óxido presente e a camada de silano. Além disso, altas concentrações podem desestabilizar a rede de silano. Conforme o trabalho de Quinet²² houve um aumento na proteção à corrosão da liga AA2017 com o revestimento obtido a partir de uma matriz sol-gel híbrida, composta por dietoxidimetilsilano (DEODMS), metiltrietoxisilano (MTEOS) e tetra-propoxizircônio (TPOZ) até adições de $9,0 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ de para-tetracloro-benzoquinina. Concentrações maiores acarretam a desorganização da rede de sol-gel, explicando o desempenho anticorrosivo inferior.

A presença dos filmes aacTN5, aacTN4 e aacTN3 diminui a densidade de corrente anódica como pode ser constatado nas curvas cronoamperométricas da Figura 39. Isto sugere que a reação oxidação da liga AA2024 é retardada. As curvas cronoamperométricas mostram

o melhor efeito protetor para os filmes aacTN5 e aacTN4, sendo o filme aacTN5 o que apresenta menores densidades de corrente.

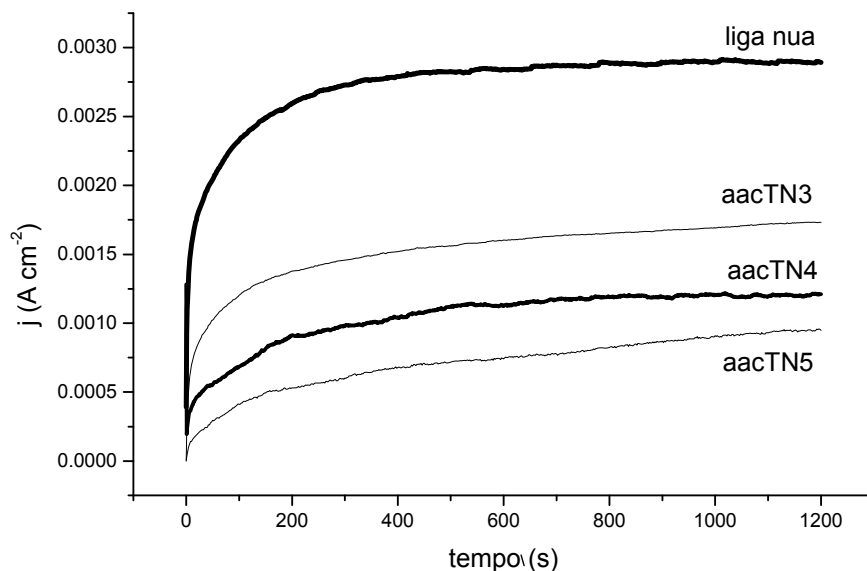


Figura 39: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico -0,3V para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN5, aacTN4 e aacTN3 após 24h de imersão em $0,05\text{molL}^{-1}$ NaCl.

II.3.3.2 Caracterização da superfície

As imagens obtidas por MEV da liga com os revestimentos aacTN5 e aacTN3 (Figura 40) apresentam aspecto semelhante à imagem do revestimento aacTN4, sendo possível perceber as ranhuras do polimento, pontos brancos e grumos. Através de análises de EDS nas imagens ampliadas (não mostradas) identificou-se que os pontos brancos tratam-se dos intermetálicos Al-Fe-Cu-Mn e que os grumos são as regiões com maior percentagem mássica de Si e P, ou seja, a distribuição de Si e P na superfície não é homogênea, concordando com o resultado obtido para os revestimentos depositados após os diversos pré-tratamentos. A percentagem mássica de Si encontrada em um dos grumos de aacTN5 foi 3,23% e de aacTN3 foi 5,68%, inferior a percentagem do revestimento aacTN4 (70,51%). Quanto ao P, a percentagem nestes grumos foi 0,44% e 3,00 %, respectivamente para aacTN5 e aacTN3.

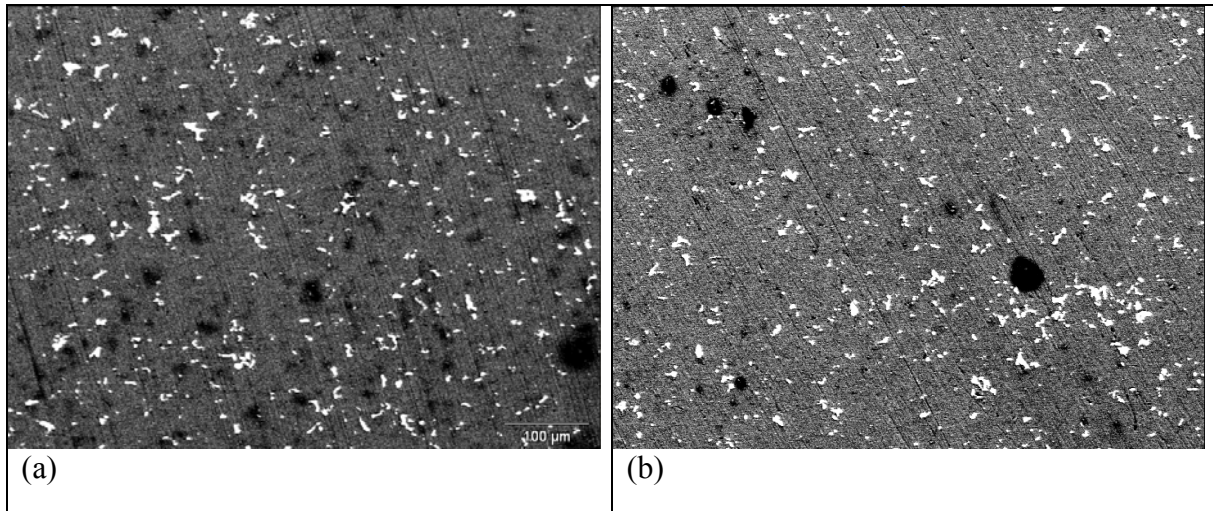


Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes aacTN3 (a) aacTN5 (b) antes da imersão.

Após 48h de imersão na solução de cloreto foi realizada MEV das placas com os revestimentos aacTN3 e aacTN5, as imagens obtidas foram apresentadas na Figura 41 revelam que o filme está craqueado. Para aacTN3 parece que houve o inchamento do filme, possivelmente, devido à entrada de água nos seus poros. Os espectros gerais de EDS destes revestimentos (Figura 42 e 43) apresentam intensos picos de Al e picos de Cu e Mg, indicando que regiões do substrato encontram-se descobertas, isto vai ao encontro com a baixa resistência e elevada capacitância obtida na simulação dos dados de EIE após 48h de imersão.

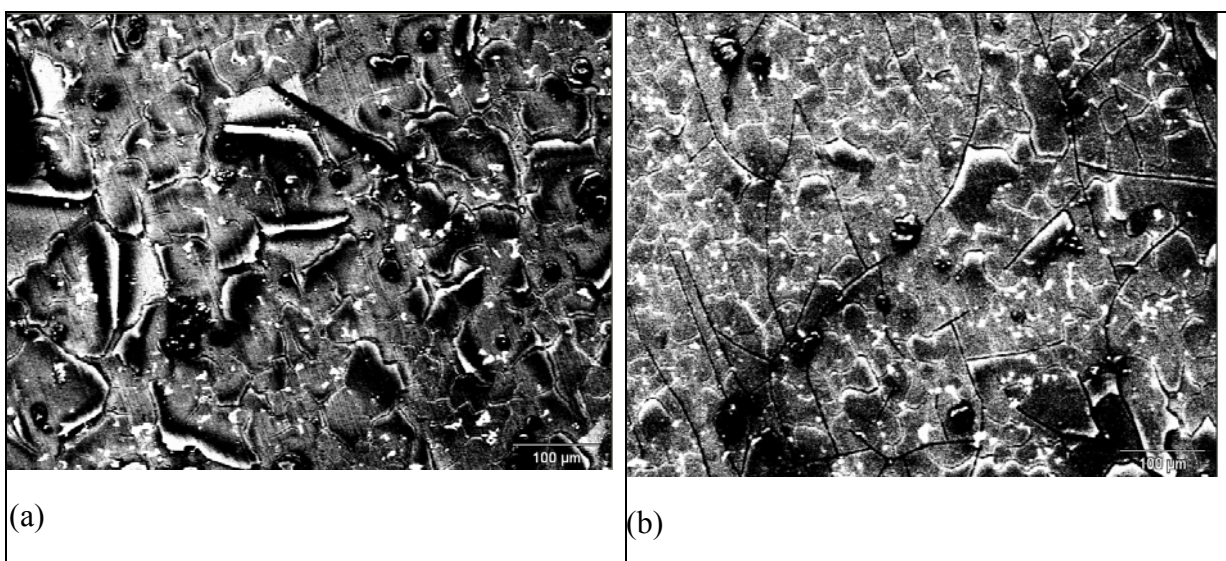


Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes aacTN3 (a) aacTN5 (b) após 48h de imersão em $\text{NaCl } 0,05\text{mol L}^{-1}$.

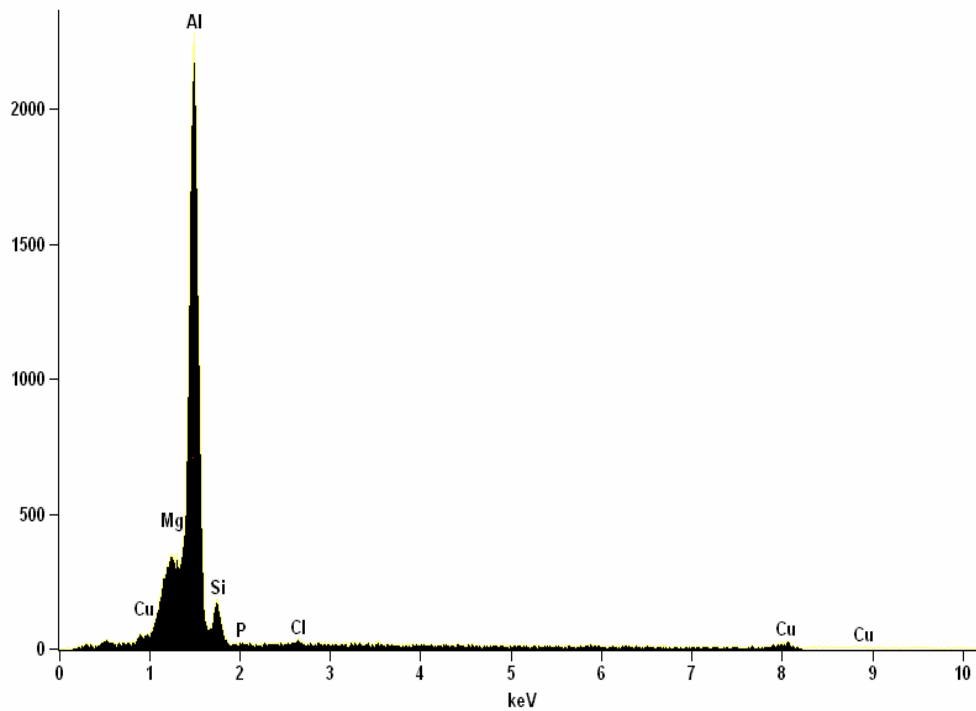


Figura 42: Espectro de EDS para a liga AA2024 com o filme aacTN3 após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L⁻¹.

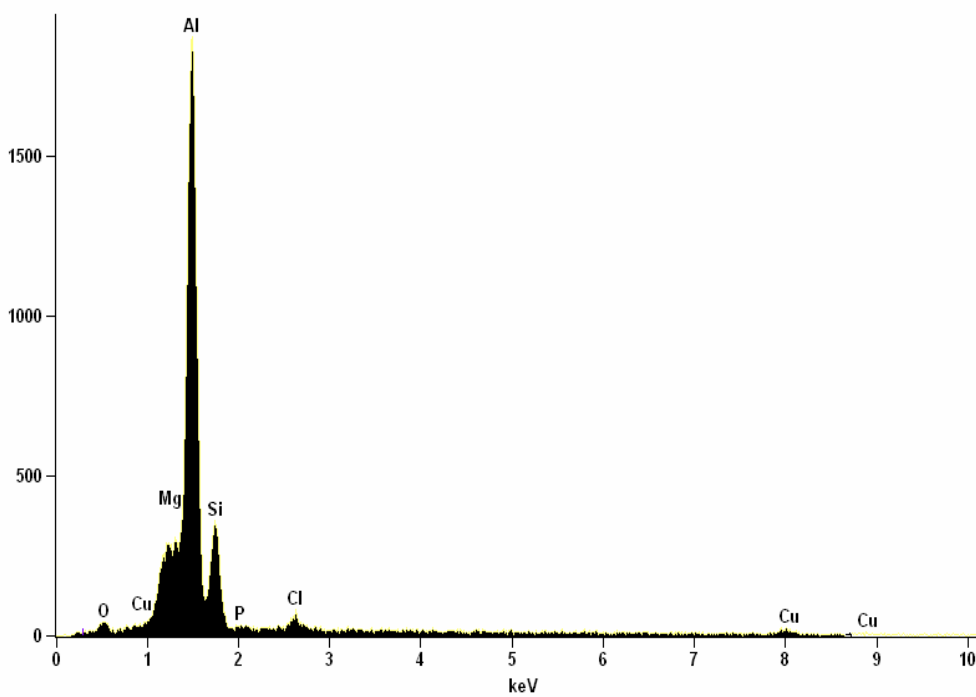


Figura 43: Espectros de EDS para a liga AA2024 com o filme aacTN5 após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L⁻¹.

Conclusão Parcial

Acredita-se, a partir dos resultados de EIE e de MEV/EDS que os filmes aacTN5 e aacTN3 apresentam mais áreas com defeitos em comparação com os filmes aacTN4, facilitando a penetração de íons cloreto para o substrato metálico. A partir dos resultados da simulação pode-se concluir que a concentração de ATMP tem papel decisivo na proteção contra a corrosão da liga AA2024, sendo o revestimento aacTN4 o que apresenta melhor resposta eletroquímica.

II.3.4 Efeito da concentração de EDTPO no desempenho dos revestimentos TEOS/EDTPO

A natureza dos ácidos fosfônicos tem mostrado grande influência quando são formados filmes a partir destes compostos⁵⁰. Neste sentido, outro ácido fosfônico, EDTPO, foi incorporado à matriz TEOS. Os sol-géis produzidos com duas diferentes concentrações de EDTPO ($3,75 \times 10^{-4}$ e $3,75 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) foram aplicados sobre a liga AA2024-T3 após pré-tratamento com ácido acético, resultando nas camadas aacTE4 e aacTE5.

II.3.4.1 Estudo eletroquímico

Os diagramas de Bode para a liga revestida com aacTE4 e aacTE5 após 1h e 24h de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹ são apresentados na Figura 44 e para os tempos de 48h, 72h, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 50 dias na Figura 45.

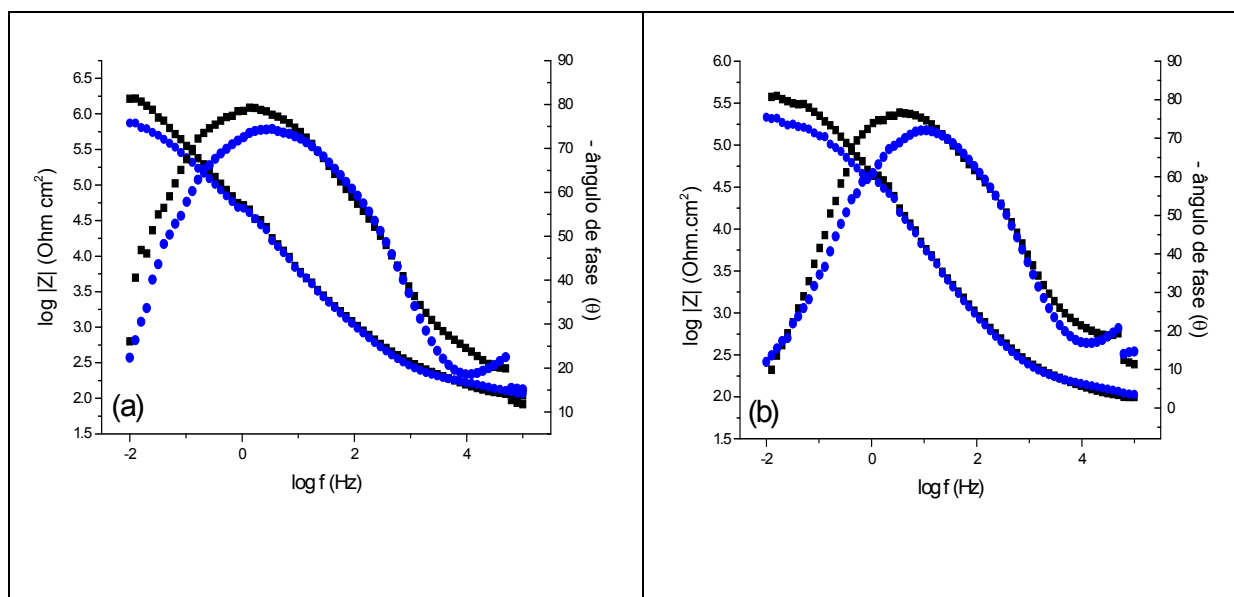


Figura 44: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTE4(■), aacTE5(●) após 1h (a) e 24h (b) de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

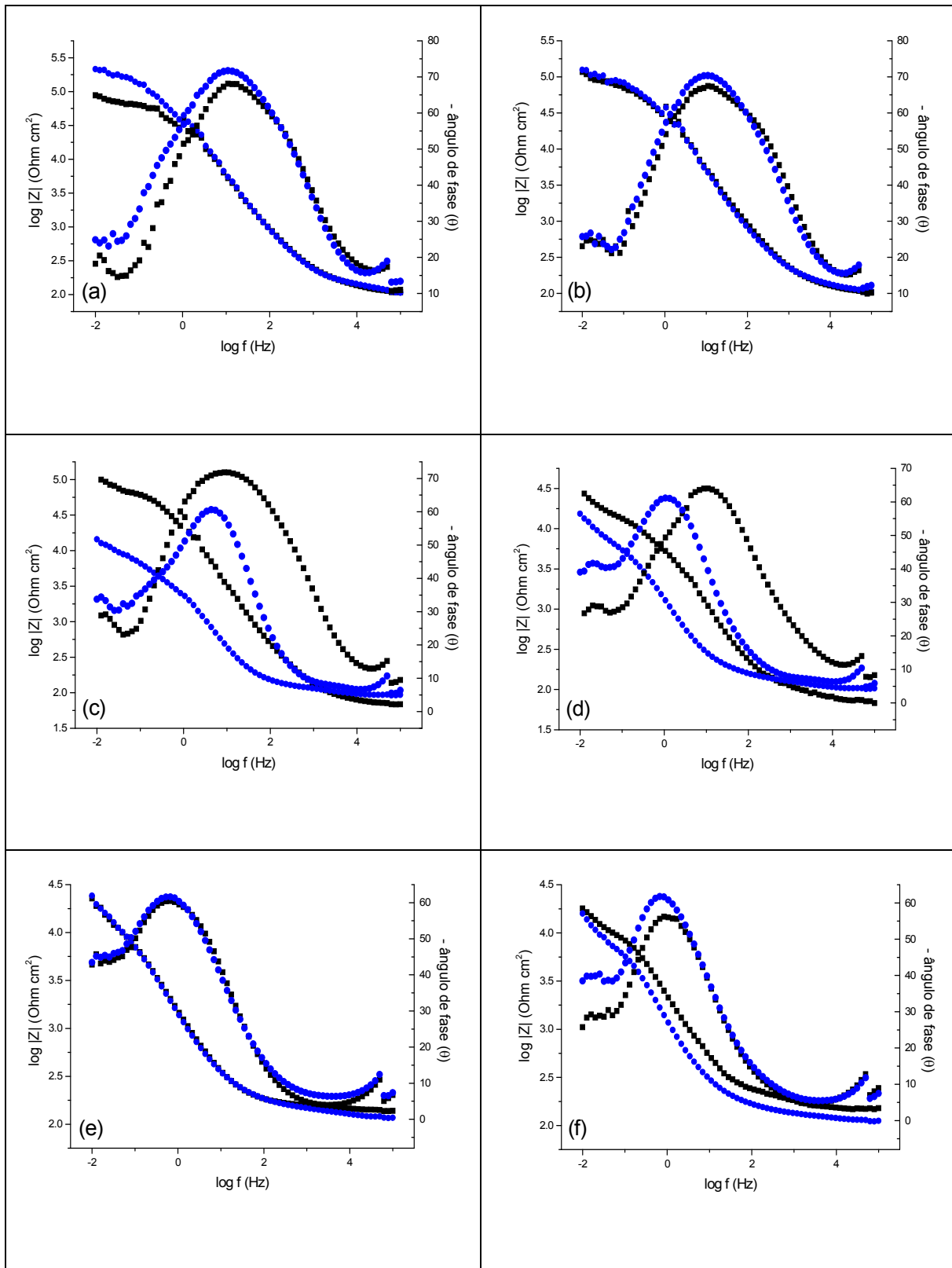


Figura 45: Diagramas de Bode para os revestimentos aacTE4 (■) e aacTE5 (●) após 48h (a), 72h (b), 7 dias (c), 15 dias (d) 30dias (e) e 50dias (f) de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Os espectros de EIE para a liga AA2024-T3 revestida com camada de aacTE4 e aacTE5 mostram altos valores de impedância na baixa frequência (acima 10^5 Ohm cm^2) até 72h. Os filmes aacTE5 em 7 dias apresentam diminuição de uma ordem de grandeza para esta impedância, enquanto os revestimento aacTE4 continua na mesma ordem de grandeza que para 72h, propiciando maior índice de proteção em relação aos filmes aacTE5.

O formato dos espectros de EIE é semelhante para a liga com os dois filmes com EDTPO em 1h e 24h, a representação do $\log |Z|$ não permite a detecção de mais de uma inclinação, o que poderia indicar a existência de um único processo.⁸⁹ Entretanto, na representação do ângulo de fase vê-se um “ombro” em torno de 10^2 Hz, o qual poderia sugerir a sobreposição de duas constante de tempo. O valor máximo do ângulo de fase nestes tempos é cerca de -80° para aacTE4 e de -75° para aacTE5, indicando o caráter mais capacitivo destes filmes em relação aos filmes com ATMP. Após 48h o perfil da curva de θ continua abrangendo uma larga faixa de frequência de 10 kHz até em torno de 50 mHz, no entanto em frequências menores é detectado um novo processo de relaxação, associado com a corrosão da liga. Os espectros em 72h são praticamente sobreponíveis com $\theta_{\text{máx}}$ em torno de -70° . Em 7 dias o diagrama de Bode para aacTE5 revela o estreitamento da curva do ângulo de fase, com diminuição do seu valor máximo para -60° , deslocamento para menores frequências e queda significativa do módulo da impedância total. Comportamento que não ocorre para os filmes de aacTE4, evidenciando a presença de um filme mais protetor. Após 15 dias de imersão a constante da alta frequência para aacTE4 é deslocada para frequências ainda menores e pode ser notado um leve estreitamento do perfil do ângulo θ que culmina em 30dias, quando o comportamento eletroquímico é igual com a perfeita sobreposição dos espectros e $\theta_{\text{máx}}$ igual a -63° . O ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência para o filme aacTE4 após 50dias decresce para -57° , ao passo que para o filme aacTE5 mantém-se em -63° . Entretanto nos resultados da simulação, apresentados a seguir o revestimento com a maior concentração de EDTPO persiste mostrando melhor performance.

Utilizou-se um circuito equivalente $R_1(R_2CPE_1)$ para obtenção dos parâmetros dos sistemas revestidos aacTE4 e aacTE5 após 24h, o produtos R_2CPE_1 representa a resistência e a capacitância do revestimento (Tabela 21). Após 48h há o aparecimento de uma nova constante de tempo na baixa frequência e o circuito equivalente mostrado na Figura 29, passou a ser empregado. Os valores obtidos para a liga revestida com aacTE4 e aacTE5 são mostrados na Tabela 22 e 23, respectivamente. Conforme descrito anteriormente, R_1 é a

resistência da solução, CPE_{AF} e R_{AF} é a capacitância e a resistência do revestimento, e R_{BF} a resistência e CPE_{BF} a capacitância associada aos processos de corrosão.⁴

Tabela 21: Dados ajustados a partir do circuito equivalente $R_1(R_2CPE_1)$ para a medida de impedância da liga AA2024 com os filme aacTE4 e aacTE5 após 1h de imersão em NaCl 0,05molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)
aacTE4	92,4	428,2	4,98	0,93	2,13
aacTE5	124,9	216,7	6,25	0,82	1,35

Tabela 22: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTE4 após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} (mF cm^{-2})	n_{BF}	τ_{BF} (s)
48h	99,5	76,1	7,14	0,84	0,54	784,58	0,0511	0,59	40,1
72h	96,8	89,1	7,35	0,74	0,65	232,62	0,0583	0,58	13,6
7 dias	125,1	82,7	10,36	0,78	0,86	131,61	0,123	0,91	16,1
15 dias	86,0	195,9	40,65	0,79	7,96	40,74	0,237	0,71	9,7
30 dias	97,9	23,0	161,8	0,78	3,73	76,09	0,249	0,65	19,0
50 dias	128,4	13,2	102,0	0,75	1,69	214,02	0,449	0,80	96,2

Tabela 23: Dados ajustados a partir do circuito equivalente (Figura 29) para as medidas de EIE da liga AA2024 com o filme aacTE5 após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹.

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{AF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{AF} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n_{AF}	τ_{AF} (s)	R_{BF} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{BF} (mF cm^{-2})	n_{BF}	τ_{BF} (s)
48h	116,0	136,2	6,49	0,73	0,88	199,65	0,0427	0,86	8,53
72h	96,3	92,8	6,78	0,78	0,63	152,15	0,0708	0,82	10,78
7 dias	88,1	7,98	98,95	0,68	0,79	30,56	0,187	0,60	5,73
15 dias	123,3	12,25	241,4	0,75	2,96	39,04	0,417	0,70	16,28
30 dias	125,2	42,2	191,8	0,77	8,09	71,99	0,264	0,71	19,06
50 dias	102,5	16,41	211,4	0,85	3,47	56,59	0,345	0,61	19,52

Os valores obtidos na simulação dos dados experimentais de EIE foram plotados em função do tempo de imersão na solução de cloreto e os gráficos gerados são apresentados na Figura 46.

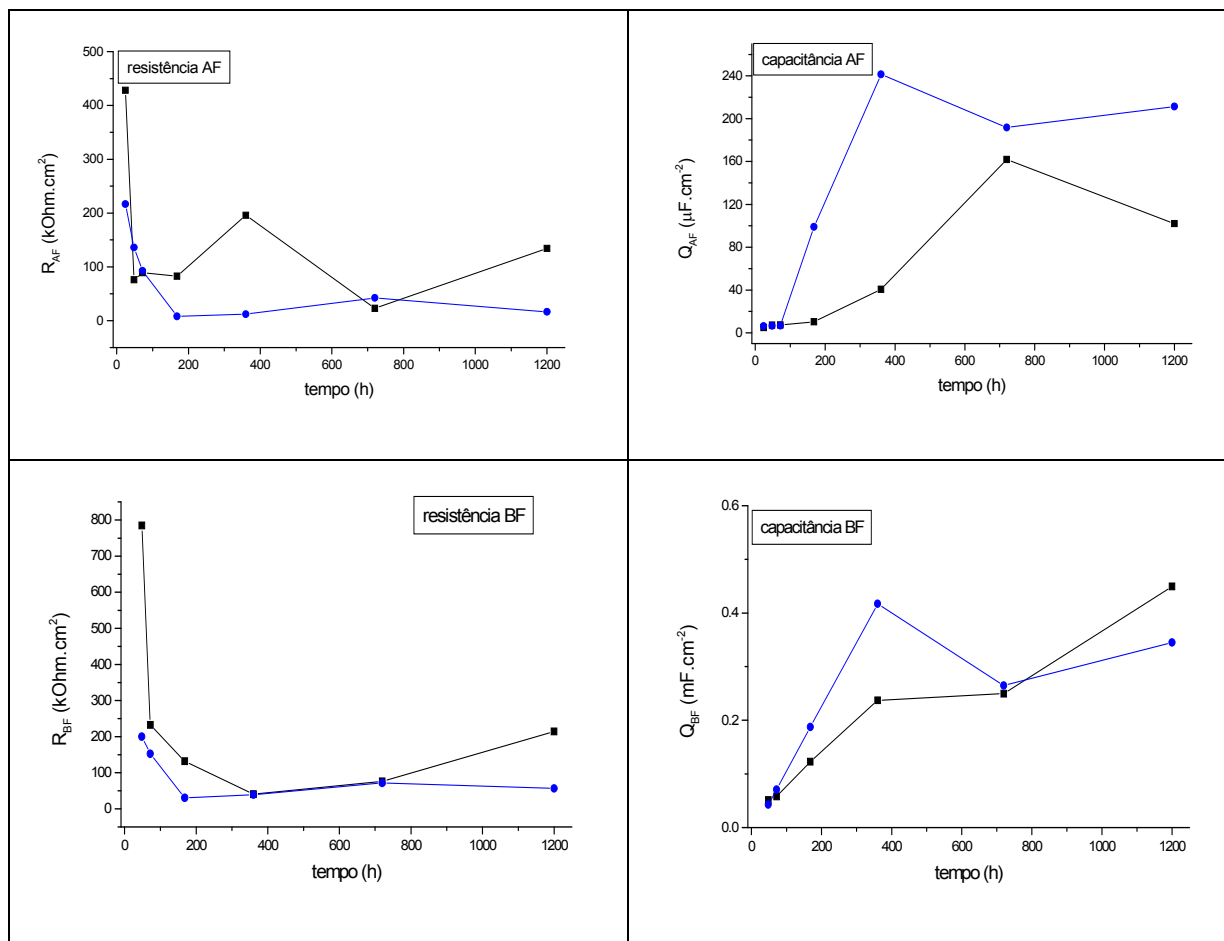


Figura 46: Evolução das capacitâncias e das resistências da alta e da baixa frequência para a liga com os filmes aacTE4(■) e aacTE5 (●) com tempo de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

Os valores de R_{AF} para aacTE4 sofrem muitas alterações com o tempo de imersão decrescendo de 1h (428,2 kOhm cm²) para 24h (76,1 kOhm cm²), como conseqüência da formação de novos caminhos condutores no revestimento. Em 15 dias há um grande salto para 195,0 kOhm cm², decrescendo após 30 dias para um valor mínimo de 23,0 kOhm cm² devido à dissolução e/ou craqueamento dos produtos de corrosão, os quais novamente bloqueiam os poros em 50 dias, onde R_{AF} é 134,2 kOhmcm². Alguns autores⁹⁰ atribuíram semelhante flutuação de valores de R_{AF} à hidrólise e condensação de componentes “ativos” da matriz de silano, onde a hidrólise provocaria uma diminuição do valor de resistência e a

formação de ligações Si-O-Si devido à condensação poderiam causar um aumento de R_{AF} . A liga com o filme aacTE5 também apresenta estas oscilações, em geral, os valores de R_{AF} são menores que para aacTE4.

A capacitância da alta frequência, que fornece informações a respeito da estabilidade do revestimento e da entrada de água,^{10,76} assume maiores valores com o tempo apontando a degradação destes revestimentos. Entretanto, os valores desta capacitância para o substrato com o filme aacTE4 são inicialmente próximos e após 7 dias menores que com aacTE5, sugerindo que o filme com a maior concentração é mais estável e adsorve menor quantidade de água.

A liga revestida com o sistema TEOS/EDTPO nas duas concentrações avaliadas mostra valores de R_{AF} significativamente maiores e valores de CPE_{AF} menores, para todos os tempos avaliados, que a liga com os sistemas TEOS/ATMP. Isto pode indicar aumento no nível de proteção com estes filmes na ordem aacTE4>aacTE5 para um tempo de exposição de até 15 dias. Após 30 dias predominam os processos de corrosão da liga AA2024-T3.

A resistência da baixa frequência mostra flutuações com o tempo de imersão para os dois revestimentos. Para a liga com a camada aacTE4 decresce de 784,6 kOhm cm² em 48h para 40,6 kOhm cm² em 15 dias, regressando para maior valor em 30 dias (76,1 kOhm cm²) e tornando a cair em 50 dias. Para aacTE5 a redução ocorre de 48h (199,6 kOhm cm²) para 7 dias (30,6 kOhm cm²), em 15 e 30 dias aumenta e baixa para 56,6 kOhm cm² em 50 dias. O valor desta resistência é uma estimativa da velocidade dos processos de corrosão, sendo inversamente proporcional a corrente de corrosão. Para que a corrente de corrosão diminua em 30 dias para aacTE4 e em 15 dias para aacTE5, os processos de corrosão devem ser reduzidos nestes tempos e a explicação para isto é a deposição dos produtos de corrosão na superfície da liga diminuindo a área ativa.

A capacitância da baixa frequência da liga AA2024 até 7 dias apresenta valores característicos de capacitância de dupla camada elétrica, mas a partir de 15 dias os valores aumentam sugerindo a contribuição de processos faradaicos nos valores de capacitância.

Através destas observações constata-se que a partir de 15 dias os revestimentos não são eficientes para a proteção à corrosão. Entretanto, não se pode esquecer que estes revestimentos são pré-tratamentos para uma posterior pintura que irá aumentar a proteção contra a corrosão da liga.

Na Figura 47 é apresentada a cronoamperometria aplicando o potencial de -0,3V para a liga nua e com os filmes aacTE4 e aacTE5. Assim como nos resultados de EIE para este

tempo de imersão estes revestimentos mostram-se semelhantes, proporcionando a liga uma significativa diminuição das correntes anódicas.

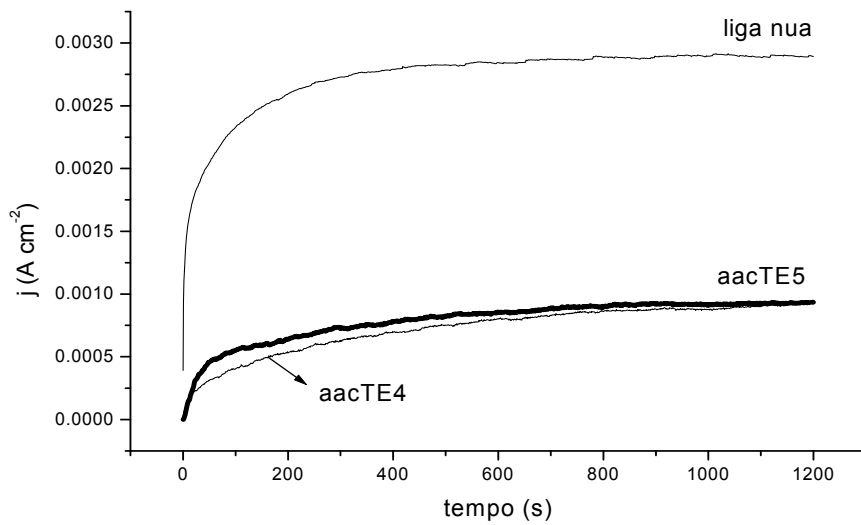


Figura 47: Cronoamperometria aplicando o potencial anódico -0,3V para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTE4 e aacTE5 após 24h de imersão em $0,05\text{molL}^{-1}$ NaCl.

II.3.4.2 Caracterização da superfície

Na Figura 48 são mostradas as imagens obtidas por MEV da liga AA2024 com os revestimentos aacTE4 e aacTE5. O aspecto é semelhante ao dos revestimentos TEOS/ATMP obtidos após pré-tratamento da liga com ácido acético.

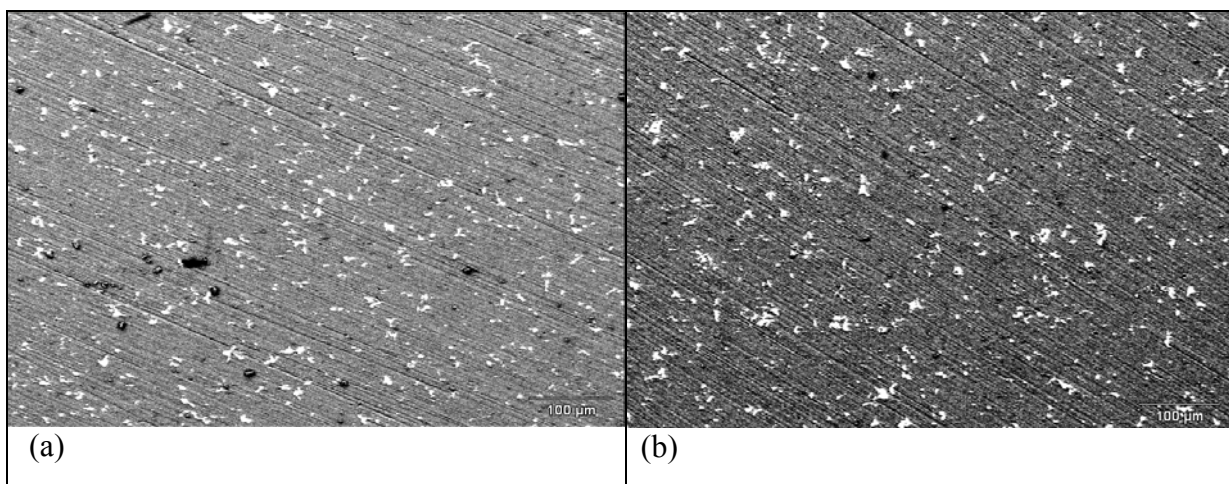


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura para a liga com o filmes aacTE4 (a) aacTE5 (b) antes da imersão.

As imagens obtidas por MEV da liga com os revestimentos aacTE4 e aacTE5 após 48h de imersão em NaCl $0,05\text{molL}^{-1}$ são apresentadas na Figura 49. Com o objetivo de comparar os resultados eletroquímicos foram realizadas análises de EDS destas imagens (Figura 50). Nos dois casos estão presentes nos espectros de EDS Al, Cu e Mg, indicando, possivelmente, que há áreas da liga sem revestimento. O espectro de EDS da liga com o filme aacTE4 mostra um intenso pico de Si, ao passo que para aacTE5 o pico referente a este elemento é desprezível. A presença de uma maior quantidade de Si na superfície da liga para aacTE4 pode indicar que este revestimento esteja recobrindo uma maior área do substrato, ocasionando a diminuição do processo de corrosão como verificado nas análises de EIE.

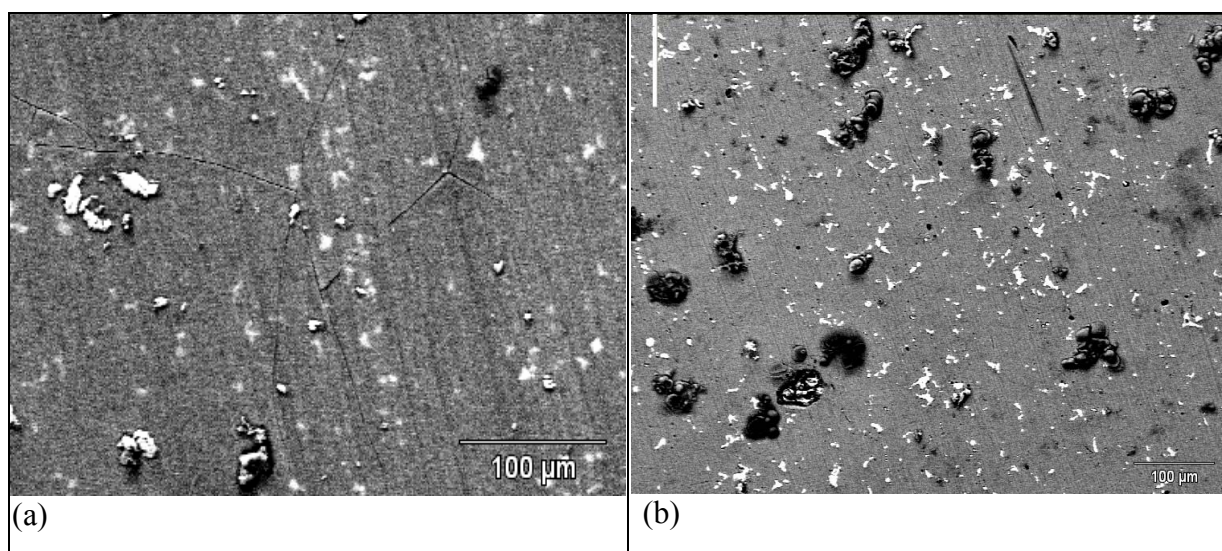


Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura para a liga com o filmes aacTE4 (a) aacTE5 (b) após 48h de imersão em NaCl $0,05\text{mol L}^{-1}$.

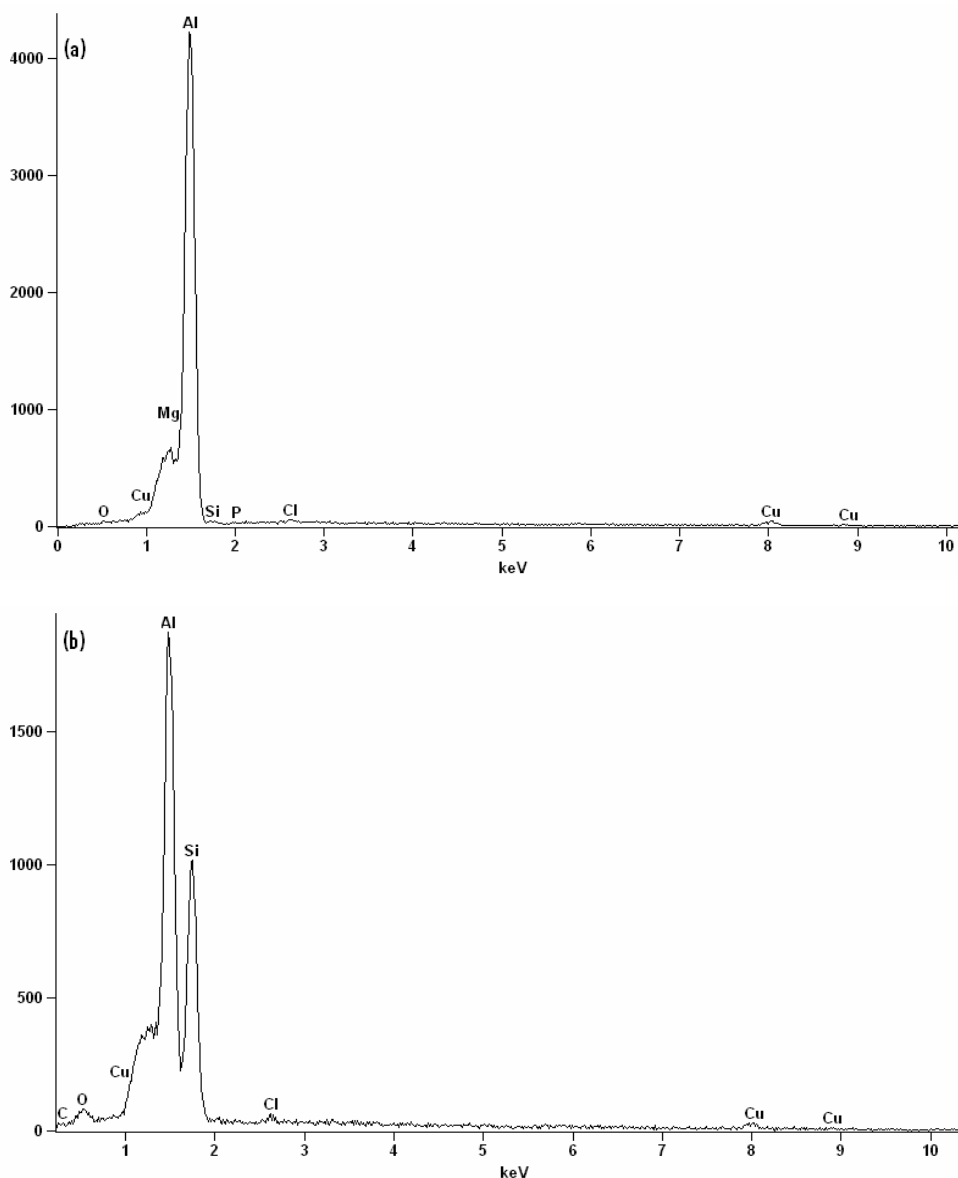


Figura 50: Espectros de EDS para a liga com o filmes aacTE5 (a) e aacTE4 (b) após 48h de imersão em NaCl 0,05mol L⁻¹.

Conclusão parcial

Os revestimentos TEOS/EDTPO propiciam melhor performance em relação ao revestimento TEOS/ATMP, o que pode estar relacionada a estrutura química do EDTPO pela presença de 4 grupos fosfônicos na molécula e da cadeia carbônica, a qual pode conferir maior hidrofobicidade. Além disso, a conformação dos grupos fosfônicos com a superfície, provavelmente, seja diferente conforme o ácido fosfônico. A adição de $3,75 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ EDTPO ao banho de TEOS confere maior proteção à liga.

II.3.5 Efeito do tempo de hidrólise para o sol-gel TEOS/EDTPO

O processo de hidrólise necessita ser investigado para compreender a cinética do processo, possibilitando o aperfeiçoamento dos filmes obtidos.

II.3.5.1 Caracterização eletroquímica

A impedância no limite da baixa frequência é um parâmetro usado para avaliar a resistência à corrosão de superfícies metálicas revestidas.^{75,77} Neste trabalho a menor frequência empregada foi 10mHz e o estudo comparativo do desempenho dos filmes obtidos a partir de 6h, 24h, 48h e 72h de hidrólise foi realizado através da evolução da resistência nesta frequência ($R_{10\text{mHz}}$) com o tempo de imersão em $0,05\text{mol L}^{-1}$ NaCl (Figura 51).

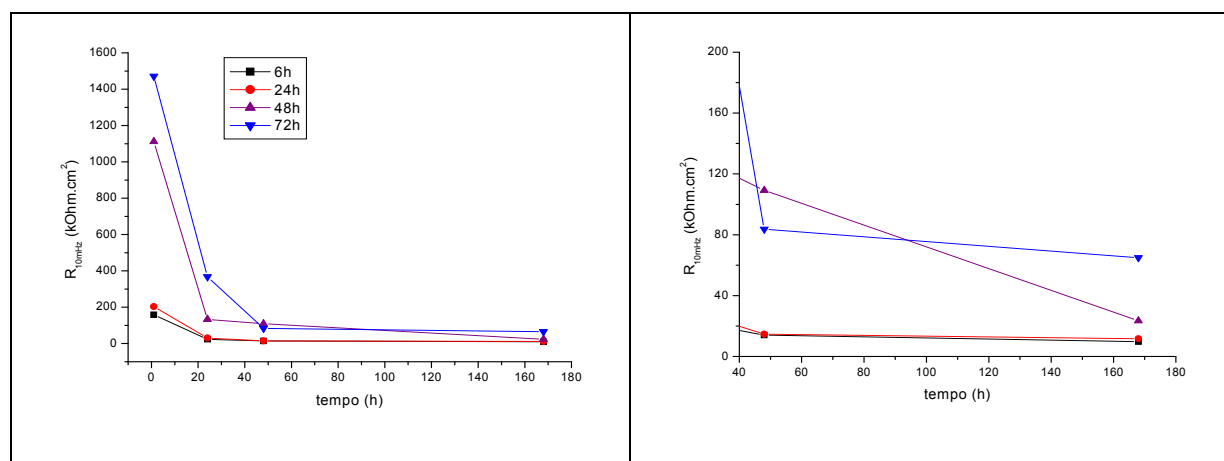


Figura 51: Evolução da resistência medida a 10 mHz ($R_{10\text{mHz}}$) para os filmes obtidos a partir do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO após 6h (■), 24h (●), 48h (▲) e 72h (▼) de hidrólise.

Os valores de $R_{10\text{mHz}}$ para os filmes TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO obtidos a partir de 6h e 24h de hidrólise são muito semelhantes e inferiores aos obtidos após 48h e 72h, o último durante o período de teste apresentou os maiores valores. A tendência geral, é a queda dos valores de resistência com aumento do tempo de exposição em NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, possivelmente devido à penetração de cloreto pelo poros do filme TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO, levando ao ataque da camada de óxido e gradual deterioração.

II.3.5.2 Acompanhamento do tempo de hidrólise através de IV

Espectros de IV foram realizados para sol-gel TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO após 6h, 24h, 48h e 72 de hidrólise. Na Figura 52 são apresentados os espectros de IV obtidos após 6h e 48h de hidrólise. As bandas características estão listadas na Tabela 24.

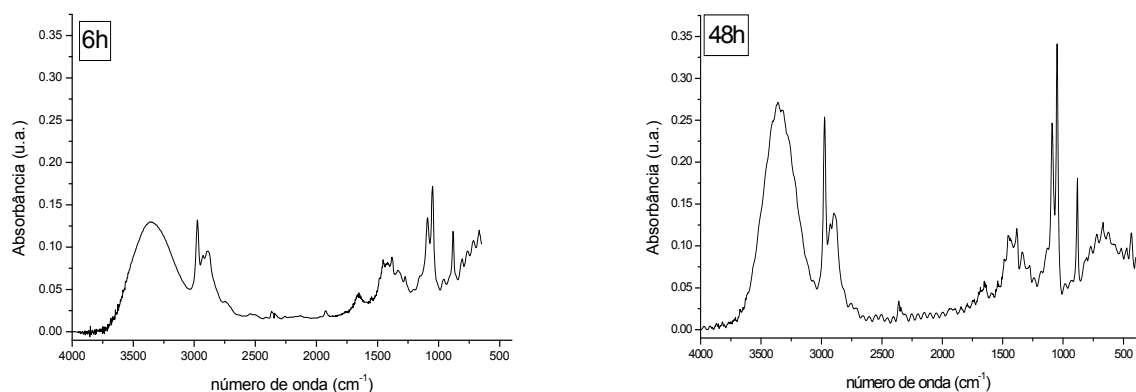


Figura 52: Espectros no IV do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO após 6h e 48h de hidrólise.

Tabela 24: Atribuições das bandas de absorção características^{3,36,91} observadas no espectro IV do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO.

Número de onda da banda (cm^{-1})	Atribuições das bandas
3360	deformação axial de OH (SiOH)
2974-2880	estiramentos simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
1180	estiramento (balanço) C-H (SiOCH ₂ CH ₃)
1089-1049	estiramento Si-O (Si-O-Si)
880	estiramento Si-O (SiOH)

Utilizou-se a razão entre as alturas das bandas para a análise (Tabela 25).

Tabela 25: Razão entre as alturas dos picos dos espectros de IV obtidos após 6h, 24h, 48h e 72h de hidrólise do banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO.

	SiOH(3360)/SiOCH ₂ CH ₃	SiOH(3360)/SiOSi(1089)
6h	1,92	0,96
24h	2,05	0,91
48h	3,89	1,10
72h	3,67	1,14

A razão entre SiOH/SiOCH₂CH₃ atinge maiores valores com o aumento do tempo de hidrólise, conforme esperado uma vez que os grupos SiOH são formados a partir dos grupos SiOCH₂CH₃. A maior variação ocorre de 24h para 48h e em 72h há uma queda, pode supor que os grupos silanóis estão sendo consumidos nas reações de condensação. A razão entre SiOH/SiOSi aumenta com tempo de hidrólise confirmando a suposição.

Conclusão parcial

A presença de mais grupos siloxanos no banho de silano no maior tempo de hidrólise, provavelmente, permite a formação de um filme mais reticulado, indo ao encontro dos resultados eletroquímicos, onde os maiores valores de resistência foram obtidos para a liga revestida neste tempo de hidrólise.

II.3.6 Comparação entre revestimento EDTPO, TEOS e TEOS/EDTPO

Através da observação do diagrama de Bode e de Nyquist (Figura 53) para 1h dos filmes aacTE4, aacEDTPO com cura, aacEDTPO sem cura e aacbranco nota-se uma diferença marcante. Os filmes aacEDTPO com cura, aacEDTPO sem cura e aacbranco possuem módulo de impedância total duas ordem de grandeza menor para este tempo de imersão, o qual só é assumidos após 15 dias para o filme aacTE4. O comportamento destes filmes é semelhante ao da liga nua com dois processos de relaxação, um em $10^{0,5}$ Hz e outro em $10^{-1,5}$ Hz. A menor proteção conferida pelo ácido fosfônico é concordante com os resultados de Rider⁵⁵ e segundo o pesquisador pode ser atribuída ao fato de que não existe reticulação entre estas moléculas. Desta forma, não seria necessária a etapa de cura. Entretanto, como o processo de cura não altera o formato nem o valor de resistência, pode-se concluir que nesta temperatura não há alteração da liga. Segundo Navarro e colaboradores⁴⁰ a degradação do tratamento térmico ocorre em temperaturas superiores a 120°C. A incorporação de EDTPO causa o espessamento do filme de aacTEOS de 0,3 μ m para 0,4 μ m.

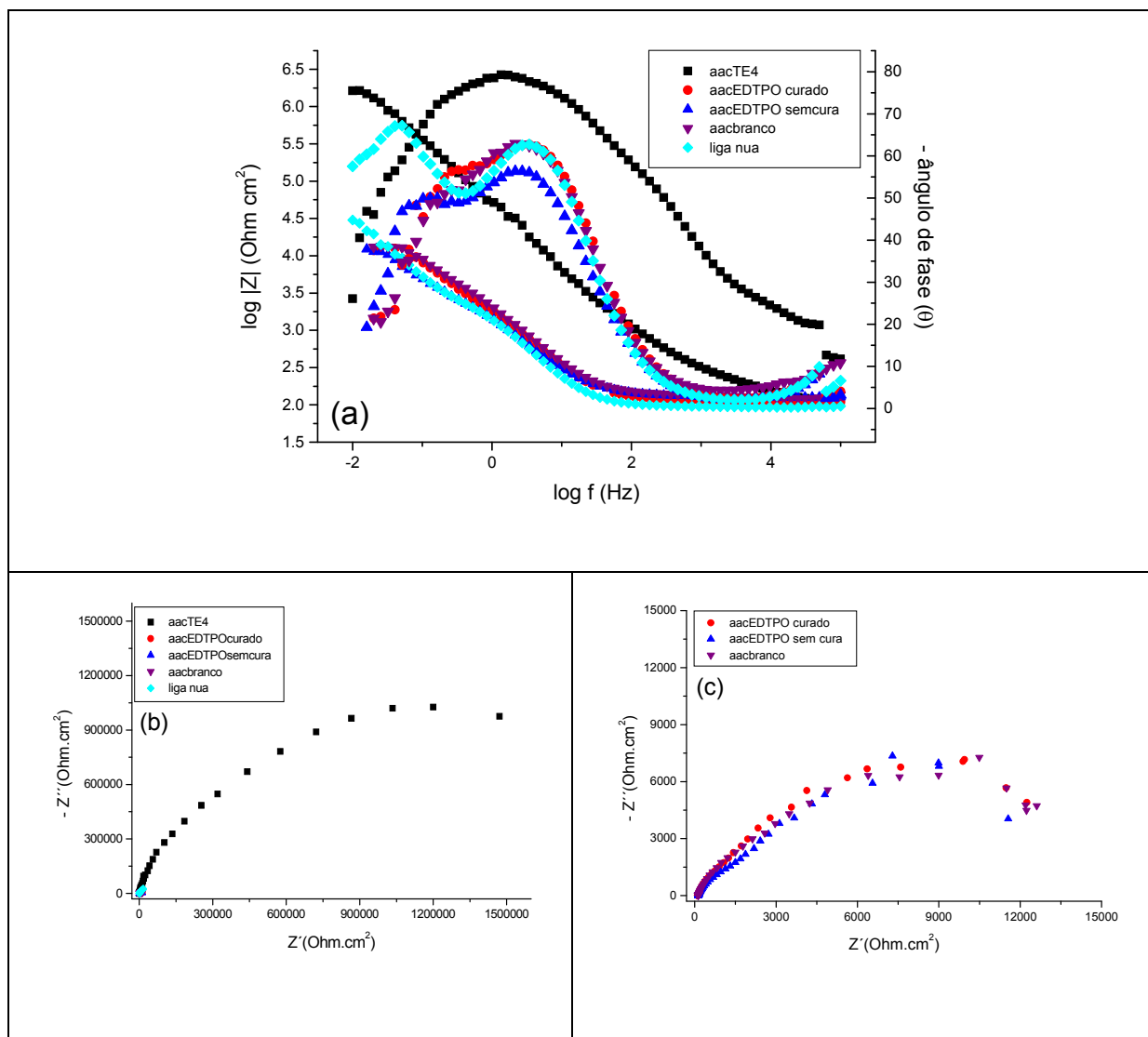


Figura 53: Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b e c) para a liga nua AA2024 e com os revestimentos aacTE4, aacEDTPO curado, aacEDTPO sem cura e aacbranco após 1h de imersão em $0,05\text{molL}^{-1}$ NaCl.

Conclusão parcial:

A partir destes resultados constata-se um efeito sinérgico entre o TEOS e o EDTPO. Pode-se supor que a ligação entre Al-O-P é mais estável sendo menos sujeita ao rompimento devido à hidratação que a ligação Al-O-Si e que as moléculas de EDTPO estejam incorporadas a uma rede de sílica que retarda a entrada de eletrólito, fato que não ocorre com os revestimentos só com ácidos fosfônicos, pois não há entre os mesmos reticulação.⁵⁵

II.3.7 Incorporação de nanopartículas de sílica ao sol-gel TEOS/EDTPO

Os filmes aacTN4, aacTE4 e aacTE5 apresentam níveis de proteção à corrosão elevados nos tempos iniciais, mas com o tempo de imersão, devido a presença de poros no revestimento ocorre uma diminuição da proteção. Na tentativa de reduzir os poros e/ou defeitos dos filmes foi incorporado 20ppm de nanopartículas de sílica no banho TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO. Os filmes obtidos a partir deste banho após o tratamento com ácido acético foram denominados aacTE4ns. A evolução dos Diagramas de Bode com o tempo de imersão para os filmes aacTE4ns é apresentada na Figura 54 ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de $\log |Z|$ em função de $\log f$). Para efeito de comparação foram plotadas as curvas de EIE dos filmes aacTE4 e aacTE4ns para 1h, 24h e 48h (Figura 55) e 72h, 7 dias e 15 dias (Figura 56).

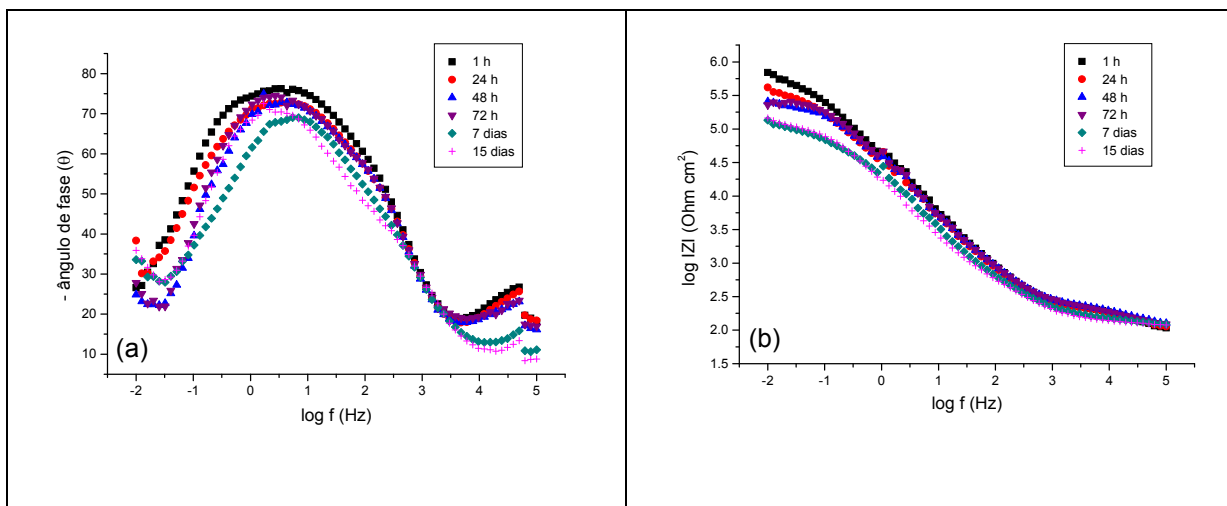


Figura 54: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com o filmes aacTE4ns ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de $\log |Z|$ em função de $\log f$) após (■)1h, (●)24h,(▲)48h, (▼)72h, (◆)7dias e (+)15dias de imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

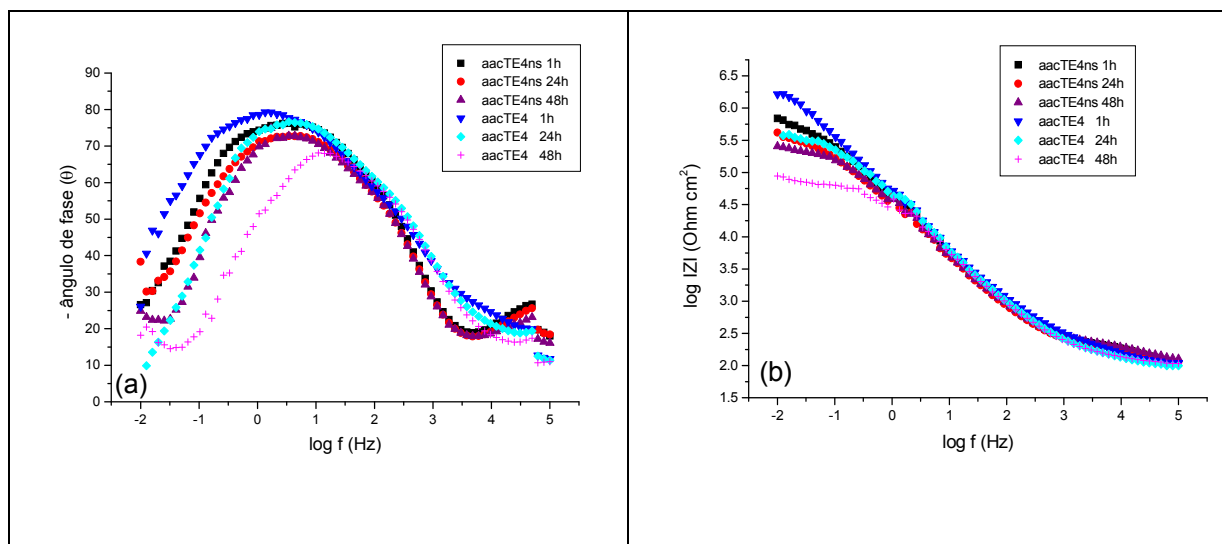


Figura 55: Diagramas de Bode ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de $\log |Z|$ em função de $\log f$) para a liga AA2024-T3 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns após 1h, 24h e 48h após imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

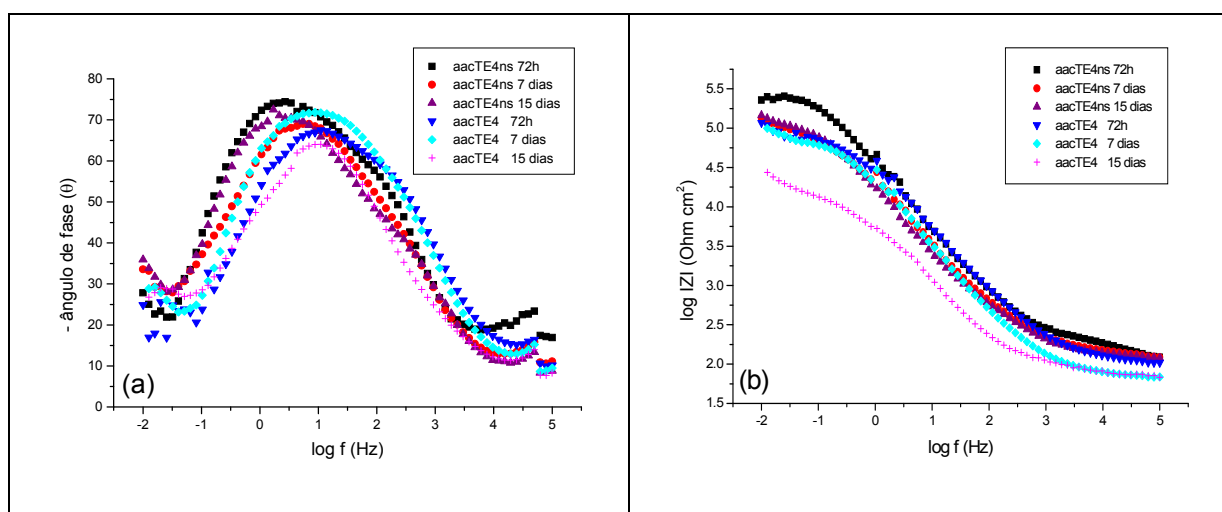


Figura 56: Diagramas de Bode ((a) curva do ângulo de fase (θ) e (b) curva de $\log |Z|$ em função de $\log f$) para a liga AA2024-T3 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns após 72h, 7 dias e 15 dias após imersão em NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Os valores de $R_{10\text{mHz}}$ da liga com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns são apresentados na Tabela 26. Para a liga revestida com aacTE4 a diminuição é bem mais acentuada do que para os filmes com a incorporação de nanopartículas. Além disso, os valores de ângulo de fase correspondente a constante de tempo da alta frequência mantém-se praticamente com o aumento do tempo de imersão, alcançando após 15 dias um valor de $\Theta \sim 70^\circ$, caracterizando um filme mais capacitivo.

Tabela 26: Valores de resistência medida em 10mHz para a liga AA2024 com os revestimentos aacTE4 e aacTE4ns

	aacTE4ns	aacTE4
	R _{10mHz} (kOhm.cm ²)	R _{10mHz} (kOhm.cm ²)
1h	693,4	1471,0
24h	416,9	367,7
48h	255,3	83,6
72h	227,5	112,5
7 dias	134,9	64,9
15 dias	145,9	14,3

Dois hipóteses podem elucidar este comportamento. A primeira propõe o bloqueamento dos poros do revestimento e, conseqüentemente, menor grau de degradação do substrato metálico. Tal proposição foi estabelecida no trabalho de Montemor⁹², onde o carregamento da matriz de bissilano (BTSE e BTESPT) com microsílca retardou a corrosão do aço. Por outro lado, Palanivel e colaboradores⁷⁷ quando doparam uma matriz sol-gel BTESPT com nanopartículas de sílica obtiveram um aumento da $|Z_t|$ até a concentração de 15ppm. Foi postulado por estes autores que quando o filme é dopado com pequenas quantidades, a sílica suprime as reações catódicas (redução da água e oxigênio) reagindo com os íons OH⁻ gerados (Reação 5), formando o íon silicato, o qual reage com os íons Al³⁺ do ânodo originando um filme de silicato de alumínio,



Conclusão parcial:

O filme obtido a partir da matriz TEOS/EDTPO dopada com nanopartículas de sílica possibilita maior desempenho na proteção à corrosão quando comparado ao filme não dopado. Isto pode ocorrer pelo bloqueamento dos poros da rede sílica/EDTPO e/ou pela formação de um filme de silicato de alumínio na superfície metálica que diminui a área ativa da liga.

II.4 Conclusão

Com relação aos dados obtidos com a liga de alumínio 2024 pode-se concluir que:

O efeito protetor dos revestimentos TEOS/Fosfônicos mostrou-se dependente do pré-tratamento da liga, da natureza e da concentração do composto fosfônico. Entre os pré-tratamentos testados o pré-tratamento alcalino mostrou-se ineficiente devido à dissolução do filme de óxido formado sobre a liga. Por outro lado, o pré-tratamento com ácido acético apresentou melhor desempenho, devido à dissolução dos intermetálicos ricos em Cu permitindo a formação de um revestimento com maiores níveis de proteção.

A adição de compostos fosfônicos ao revestimento de TEOS aumenta a resistência à corrosão da liga. A partir dos resultados eletroquímicos pode-se concluir que a concentração de ATMP e EDTPO tem papel decisivo na proteção à corrosão do revestimento. A concentração ótima de ácido fosfônico foi $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ATMP e $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTPO. Constatou-se um efeito sinérgico entre o TEOS e os compostos fosfônicos atribuído à formação de ligações Al-O-P e Al-O-Si conferindo maior hidrofobicidade, quando comparado ao revestimento com TEOS.

Entre todos os revestimentos testados o revestimento obtido a partir da matriz TEOS/ $3,75 \times 10^{-4}$ EDTPO mol L⁻¹ dopada com nanopartículas de sílica apresentou maior desempenho na proteção à corrosão da liga AA2024 após 15 dias de imersão em solução NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Conclusão geral

Para as duas ligas de alumínio o revestimento obtido a partir do precursor de sílica TEOS não mostrou bom nível de proteção à corrosão em meio de cloreto. Os filmes TEOS/ácido fosfônico proporcionaram um aumento da proteção anticorrosiva das ligas, mas este efeito é dependente da concentração e da natureza do ácido fosfônico.

Para a liga AA2024-T3 entre os pré-tratamentos avaliados, o pré-tratamento com ácido acético mostrou-se o mais eficiente para a proteção contra a corrosão da liga com o revestimento TEOS/ácido fosfônico, resultado atribuído à dissolução do cobre nos intermetálicos, que proporciona a diminuição da corrosão galvânica.

Foi observado um efeito sinérgico entre a rede de sílica obtida a partir do TEOS e os ácidos fosfônicos. A incorporação de nanopartículas de sílica permitiu o bloqueio dos poros dos revestimentos possibilitando uma significativa melhoria anticorrosiva.

III Referências

- ¹ Liu, Y.; Sun, D.; You, H.; Chung, J.S. *Applied Surface Science* **2005**, 246, 82.
- ² Pourbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques. (Gauthier-Villars & Cie Éditeur-Imprimeur-Libraire, Paris, (1963) p. 168.
- ³ Wang, X.; Li, G.; Li, A.; Zhang, Z. *J. of Materials Processing Technology* **2007**, 186, 259.
- ⁴ Metroke, T.L.; Gandhi, J.S.; Apblett, A. *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, 231.
- ⁵ De Graeve, I.; Vereecken, J.; Franquet, A.; Van Schaftinghen, T.; Terryn, H. *Progress in Organic Coatings* **2007**, 59, 224.
- ⁶ Frignani, A.; Zucchi, F.; Trabanelli, G.; Grassi, V. *Corrosion Science* 48 (**2006**) 2258–2273.
- ⁷ Cabral, A.M.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Ferreira, M.G.S. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 54, 322.
- ⁸ Cabral, A.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. *Corrosion Science* 47 (**2005**) 869–881.
- ⁹ Wang, D.; Ni, Y.; Huo, Q.; Tallman, D.E. *Thin Solid Films* 471 (**2005**) 177–185.
- ¹⁰ Zheludkevich, M.L.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Yasakau, K.A.; Salvado, I.M.M.; Ferreira, M.G.S. *Electrochimica Acta* 51 (**2005**) 208–217.
- ¹¹ Moutarlier, V.; Neveu, B.; Gidandet, M.P. *Surface & Coatings Technology* 202 (**2007**) 2052–2058.
- ¹² Montemor, M.F.; Trabelsi, W.; Zheludevich, M.; Ferreira, M.G.S. *Progress in Organic Coatings* 57 (**2006**) 67–77.
- ¹³ Montemor, M.F.; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.S.; Williams, B.; Edwards, H.; *Progress in Organic Coatings* 38 (**2000**) 17–26.
- ¹⁴ Flis, J.; Kanoza, M. *Electrochimica Acta* 51 (**2006**) 2338–2345.
- ¹⁵ Trabelsi, W.; Dhouibi, L.; Triki, E.; Ferreira, M.G.S.; Montemor, M.F. *Surface & Coatings Technology* 192 (**2005**) 284–290.
- ¹⁶ Kim, J.; Wong, K.C.; Wong, P.C.; Kulinich, S.A.; Metson, J.B.; Mitchell, K.A.R. *Applied Surface Science* 253 (**2007**) 4197–4207.
- ¹⁷ Khramov, A.N.; Balbyshev, V.N.; Kasten, L.S.; Mantz, R.A. *Thin Solid Films* 514 (**2006**) 174–181.
- ¹⁸ Lamaka, S.V.; Montemor, M.F.; Gálio, A.F.; Zheludkevich, M.L.; Trindade, C.; Dick, L.F.; M.G.S. Ferreira *Electrochimica Acta* 53 (**2008**) 4773–4783.
- ¹⁹ Ferreira, M.G.S.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Simões, A.M.P. *Electrochimica Acta* 49 (**2004**) 2927–2935.

-
- ²⁰ Montemor, M.F.; Rosqvist, A.; H. Fagerholm, H.; Ferreira, M.G.S. *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 188–194.
- ²¹ Trabelsi, W.; Triki, E.; Dhouibi, L.; Ferreira, M.G.S.; Zheludkevich, M.L.; Montemor, M.F. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4240–4250.
- ²² Quinet, M.; Neveu, B.; Moutarlier, V.; Audebert, P.; Ricq, L. *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 46–53.
- ²³ Zhu, D.; van Ooij, W.J. *Corrosion Science* 45 (2003) 2163–2175.
- ²⁴ El-Nahhal, I.M.; El-Ashgar, N.M. *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 2861–2886.
- ²⁵ Donley, M.S.; Mantz, R.A.; Kramov, A.N.; Balbyshev, V.N.; Kasten, L.S.; Gaspar, D.J. *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 401–415.
- ²⁶ Zhu, D.; van Ooij, W.J. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1113–1125.
- ²⁷ Zhu, D.; van Ooij, W.J. *Corrosion Science* 45 (2003) 2177–2182.
- ²⁸ Palanivel, V.; Huang, Y.; van Ooij, W.J. *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 153–168.
- ²⁹ Palomino, L.M.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Montemor, M.F.; Melo, H.G. *Corrosion Science* 50 (2008) 1258–1266.
- ³⁰ Zhu, D.; van Ooij, W.J. *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 42–53.
- ³¹ Li, G.; Wang, X.; Li, A.; Wang, W.; Zheng, L. *Surface and Coating Technology* 201 (2007) 9571–9578.
- ³² Zheludkevich, M.L.; Shchukin, D.G.; Yasakau, K.A.; Möhwald, H.; Ferreira, M.G.S. *Chem. Mater.* 19 (2007) 402–411.
- ³³ Szklarska-Smialowska Z. *Corrosion Science* 41 (1999) 1743–1767.
- ³⁴ Hosni Ezuber, H.; El-Houd, A.; El-Shawesh, F. *Materials and Design* 29 (2008) 801–805.
- ³⁵ Nisancioglu K. *J Electrochem Soc* 137 (1990) 69–77.
- ³⁶ Franquet, A.; Terry, H.; Verecken, *Journal of Applied Surface Science* 211 (2003) 259–269.
- ³⁷ Zand, B.N.; Mahdavian, M. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6438–6442.
- ³⁸ Mohseni, M.; Mirabedini, M.; Hashemi, M.; Thompson, G.E. *Progress in Organic Coatings* 57 (2006) 307–313.
- ³⁹ López, D.A.; Navarro, N.C.R.; Ballarre, J.; Durán, A.; Aparicio, M.; Ceré, S. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2194–2201.

-
- ⁴⁰ Navarro, N.C.R. ; Pellice, S.A.; Castro, Y.; Aparicio, M. ; Durán, A. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1897–1903.
- ⁴¹ Conde,A; Durán,A.; Damborenea, J.J. *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 288–296.
- ⁴² Wu, K.H.; Chao, C.M.; Yeh, T.F.; Chang, T.C. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5782–5788.
- ⁴³ Hu, J.; Li,Q.; Zhang,X; Kang,W. *Progress in Organic Coatings* 63 (2008) 13–17.
- ⁴⁴ López, A.J.; Ureña, A.; López, M.D.; Rams, J. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3755–3763.
- ⁴⁵ Nowack,B. *Water Research* 37 (2003) 2533–2546.
- ⁴⁶ Stefenel, M.M.;Vuano,B.M; Mayer, C.E. *57 Corrosion* (2001) 898.
- ⁴⁷ Gunasekaran,G; Palanisamy,N.; Appa Rao, B. V; Muralidharan,V. S. *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1427-1434.
- ⁴⁸ Müller, B.; Förster, I. *Corrosion Science* 38 (1996)1103-1108.
- ⁴⁹ Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pèbère, G. Chatainier, J. Roy, T. Bouissou *Corrosion Science* 37 (1995) 1823
- ⁵⁰ To, X.H.; Pebere, N.; Pelaprat, N.; Boutevin, B.; Hervaud, Y. *Corrosion Science* 39 (1997) 1925-1934.
- ⁵¹ Hector Jr, L.G.; Opalka,S.M.; Nitowski,G.A.,Wieserman,L.; Siegel, D.J.; Yu,H.; Adams,J.B. *Surface Science* 494 (2001) 1-20.
- ⁵² E. Laiti, L.O. Öhman, J. Nordin, S. Sjöberg, J. *Colloids Interface Science*, 175 (1995) 230-238.
- ⁵³ Maege,I.; Jaehne,E.; Henke,A.; Adler,H-J. P.;Bram,C.; Jung,C.; Stratmann,M. *Progress in Organic Coatings* 34 (1998) 1–12.
- ⁵⁴ Reis,F.M.; Melo, H.G.; Costa, I. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1780-1788.
- ⁵⁵ Rider,A.N. *International Journal of Adhesion &Adhesives* 26 (2006) 67-78.
- ⁵⁶ van den Brand,J.; Van Gils, S.; Beentjes, P.C.J.; Terry, H.; Sivel, V.; Wit, J.H.W. *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 339–350.
- ⁵⁷ Z. Panassion; *Corrosão e Proteção contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas* IPT, São Paulo, 1993
- ⁵⁸ Mètikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Grubac,Z; Brinic,S. *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 772-778.
- ⁵⁹ McCafferty, E. *Corrosion Science* 37 (1995) 481-492.
- ⁶⁰ M. E. Orazem, B. Tribollet *Electrochemical Impedance Spectroscopy* John Wiley, New Jersey, 2008.

-
- ⁶¹ Zhu,D.; van Ooij, W.J. *Corrosion Science* 45 (2003) 2177-2197.
- ⁶² Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-gel Science* Academic Press: San Diego, 1990.
- ⁶³ Deflorian, F.; Rossi, S.; Fedrizzi, L. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6097-6103.
- ⁶⁴ Buchheit, R.G., Grant, R.P.; Hlava, P.F.; Mckenzie,B.; Zender, G.L. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2621-2628.
- ⁶⁵ Liao, C.-M.; Olive, J.M.; Gao, M. Wei, R.P. *Corrosion Science* 54 (1998) 451-458.
- ⁶⁶ Suter, T.; Alkire, R.C. *Journal of the Electrochemical Society*148 (2001) B36-B42.
- ⁶⁷ Buchheit, R.G. *Journal of the Electrochemical Society*142 (1995) 3994.
- ⁶⁸ Muller, I.L.; Galvele, J.R. *Corrosion Science* 17 (1977) 179-193.
- ⁶⁹ Muller, I.L.; Galvele, J.R. *Corrosion Science* 17 (1977) 995-1007.
- ⁷⁰ Buchheit, R.G.; Martinez, M.A.; Montes, L.P. *Journal of the Electrochemical Society*147 (2000) 119-124.
- ⁷¹ Hu, J.-H.;Liu,L; Zhang, J.-Q.; Nao, C-N. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3944–3949.
- ⁷² Hu, J.-H.;Liu,L; Zhang, J.-Q.; Nao, C-N. *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 265–271.
- ⁷³ Voevodin,N.N.; Grebasch, N.T.; Soto, W.S.; Arnold, F.E.; Donley, M.S. *Surface and Coatings Technology* 140 (2001) 24-28.
- ⁷⁴ Wang, H.; Akid,R. *Corrosion Science* (2007).
- ⁷⁵ Tamborim, S.M.; Maisonnave, A.P.Z.; Azambuja, D.S; Englert, G.E. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5991–6001.
- ⁷⁶ Zheludkevich, M.L.; Serra,R.;Montemor, M.F.; Salvado, I.M.M. Ferreira, M.G.S. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3084– 3094.
- ⁷⁷ Palanivel,V; Zhu, D.; van Ooij, W.J. *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 384–392.
- ⁷⁸ Conde,A.; Damborenea *Corrosion Science* 39 (1997) 295-303.
- ⁷⁹ Walter, G.W. *Corrosion Science* 26 (1986) 681-703.
- ⁸⁰ Mansfeld, F.; Shin,H *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 1171-1172.
- ⁸¹ Mansfeld,F.; Kendig,M.W. *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 828-833.
- ⁸² Palomino, L. E.M., Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Pászti, Z.; Melo, H.G. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7496–7505.

-
- ⁸³ Beccaria, A.M.; Chiaruttini, L. *Corrosion Science* 41 (1999) 885-889.
- ⁸⁴ Pourbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques. (Gauthier-Villars & Cie Éditeur-Imprimeur-Libraire, Paris, (1963) p. 139.
- ⁸⁵ Bastidas, D. M; La Iglesia, V. M. *Corrosion Engineering Science and Technology* 42 (2007) 272-280.
- ⁸⁶ Gil,H.; Leygraf ,C *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) C272-C278.
- ⁸⁷ Cano, E; Simancas, J; Narvaez, L; Bastidas,JM *Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio* 43 (2004) 212-215.
- ⁸⁸ Palomino, L. E.M.; Castro, J.F.W; Aoki, I.V.; Melo, H.G *J. Braz. Chem. Soc*, 14 (2003) 651-659.
- ⁸⁹ Conde,A.; Damborenea,J.J. *Corrosion Science* 44 (2002) 1555–1567.
- ⁹⁰ Ji,W.-G.; Hu,J.-M.; Liu,L.; Zhang,J.-Q.; Cao, C.-N.*Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4789–4795
- ⁹¹ Yim, J.; Kent, M.S.;Tallant, DR.; Garcia, M.R.; Majeswski, J. *Langmir* 21 (2005) 4382-4392
- ⁹² Montemor, M.F.; Cabral, A.M.; Zheludevich, M.; Ferreira, M.G.S. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2875– 2885.

IV ANEXO

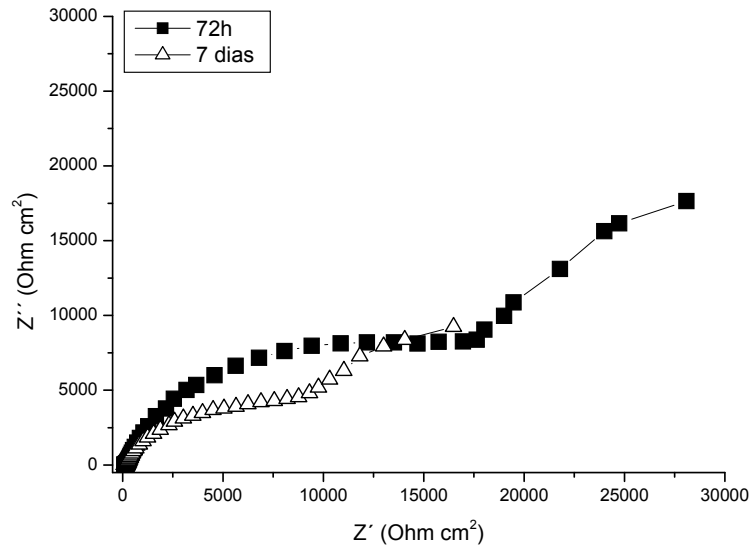


Figura 1: Digrama de Nyquist para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4 após 72h (■) e 7 dias (Δ) de imersão em $\text{NaCl } 0,05\text{molL}^{-1}$.