

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUACIÓN EN POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS**

Viviane Dalmoro

**REVESTIMENTOS A BASE DE SÍLICA E ÁCIDO FOSFÔNICO PARA PROTEÇÃO  
ANTICORROSIVA DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3**

Porto Alegre, outubro/2013.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUACIÓN EN POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS**

**REVESTIMENTOS A BASE DE SÍLICA E ÁCIDO FOSFÔNICO PARA PROTEÇÃO  
ANTICORROSIVA DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3**

Tese realizada em co-tutela no Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e no Programa de Master y Doctorado em Polímeros y Biopolímeros da Universtitat Politècnica de Catalunya (UPC) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química.

**Orientadores:** Denise Schermann Azambuja

Carlos Alemán Llansó

**Co-orientador:** João Henrique Zimnch dos Santos

Porto Alegre, outubro/2013.

## PUBLICAÇÕES

- [1] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection, *Corros. Sci.* 60 (2012) 173–180.
- [2] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosponic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 758-768.
- [3] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, I. M. I.M. Baibich, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja Cooperative effect between VTMS/TEOS and phosphonic acid for corrosion protection of AA2024, *Submitted for publication*, **2013**.
- [4] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, Organosilane and Montmorillonite-based hybrid films produced by sol-gel: A potencial treatment for corrosion of AA2024, *Manuscript on preparation*, **2013**.
- [5] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, Anticorrosive protection of AA2024-T3 employing a bi-layer system composed by silane and epoxy coatings. *Manuscript on preparation*, **2013**.
- [6] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, Characterization of TEOS/phosphonic acid films, 63rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry 19-24 August 2012, Prague, Chech Republic

## SÚMARIO

Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tabelas.....	XVII
Lista de Abreviaturas .....	XVIII
Resumo.....	XXI
Resumen.....	XXII
Abstract.....	XXIII
1.Introdução.....	1
2. Objetivo.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1 Liga de alumínio AA2024: composição e mecanismo de corrosão.....	4
3.2 Revestimentos sol-gel para proteção anticorrosiva.....	10
3.2.1 Estudos prévios envolvendo viniltrióxido de silício (VTES) ou viniltrimetoxissilano (VTMS): precursores de sílica escolhido para o trabalho.....	13
3.2.2 Estudos prévios envolvendo glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GPTMS): um dos precursores de sílica escolhido para o trabalho.....	15
3.2.3 Aditivos em matriz sol-gel: argila.....	16
3.3 Ácidos fosfônicos.....	18

3.4 Pré-tratamentos prévios à aplicação de tinta .....	21
3.5 Aditivos em tintas: polímeros condutores.....	28
4 Procedimento experimental.....	30
4.1 Pré-tratamento da liga.....	30
4.2. Deposição do revestimento a base de sílica.....	30
4.3 Deposição da pintura.....	32
4.4 Análises.....	32
4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	32
4.4.2 Espectroscopia Raman .....	33
4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX).....	33
4.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	33
4.4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	34
4.4.6 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	34
4.4.7 Ensaios acelerados de corrosão.....	35
4.4.8 Pull-off .....	35
5 Resultados e discussão.....	36
5.1 Comparação da razão VTMS / TEOS na solução de partida contendo 90% etanol....	36
5.2 Comparação da razão VTMS / TEOS na solução de partida contendo 50% etanol....	40
5.2.1 Caracterização espectroscópica por FT-IR.....	40

5.2.2	Análise de superfície.....	44
5.2.3	Análise eletroquímica.....	46
5.3	Comparação das soluções de partida contendo 90% ou 50% etanol.....	52
5.4	Avaliação da incorporação EDTPO na matriz VTMS/TEOS obtida a partir da solução de partida contendo 50% etanol.....	53
5.4.1	Análise eletroquímica e de superfície.....	53
5.4.2	Caracterização espectroscópica por FTIR-RA e Raman.....	59
5.4.3	Análise de XPS da AA2024 revestida com VTMS/TEOS (3V) e do sistema VTMS/TEOS/ácido fosfônico (3VE5).....	61
5.5	Avaliação da incorporação de argila na matriz híbrida VTMS/TEOS.....	67
5.5.1	Comportamento eletroquímico.....	67
5.5.2	Morfologia, estrutura e composição dos filmes.....	76
5.6	Avaliação do sistema VTMS/TEOS/EDTPO/argila.....	79
5.7	Investigação do sistema VTMS/GPTMS.....	85
5.7.1	Avaliação de filmes GPTMS/TEOS.....	85
5.7.2	Avaliação da razão VTMS/GPTMS.....	86
5.7.3	Avaliação da incorporação de EDTPO na matriz GPTMS/VTMS .....	91
5.7.4	Avaliação das propriedades anticorrosivas da adição de nanopartículas de sílica a matriz GPTMS/VTMS/EDTPO.....	94
5.8	Investigação do sistema completo: filme de silano e pintura.....	97
5.8.1	Ensaio acelerado de corrosão.....	97

5.8.1.1 Avaliação da área corroída.....	103
5.8.1.2 Análise microscópica das placas após ensaios acelerados de corrosão.....	103
5.8.2 Ensaio de adesão.....	108
5.8.3 Ensaio eletroquímico.....	109
6 Conclusões.....	112
6 Conclusions.....	114
7 Referências.....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Área da AA2024 com dois tipos de inclusões: Al-Cu-Mg (A,A1,A2) e Al-Cu-Fe-Mn (B,B1,B2) [14].....	6
Figura 2: MEV (elétron secundário ((a) e (b)) e retroespalhado ((c) e (d)) das partículas da fase-S após 5 e 15 min de exposição em 0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl e os correspondentes espectro de Raio-X [4].....	7
Figura 3: MEV (eletróns secundários (a) e retroespalhados (b)) das partículas intermetálicas após 30 min de exposição em 0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl [4].....	8
Figura 4: Modelo de corrosão cooperativa da AA2024 proposto por Hughes <i>et al.</i> [15].....	9
Figura 5: Anéis de corrosão tipo I (a e c) e tipo II (b e d). Tipo I anéis de corrosão contendo <i>domes</i> e tipo II com predominância de ataque de contornos de grão [17].....	9
Figura 6: Representação esquemática dos poros na rede de sílica sobre o substrato metálico [10].....	12
Figura 7: Imagens de MEV da liga de magnésio AZ91 revestida com TEOS/VTES (a) e TEOS (b) [51].....	14
Figura 8: Diagramas de Bode do aço galvanizado revestido com GPTMS/TEOS/MTES e com diferentes concentrações de argila [71].....	16
Figura 9: Estrutura das smetitas .....	18
Figura 10: Microscopia de força atômica de liga de Mg com filmes de ácido octil fosfônico (a), ácido n-decil fosfônico (b) e n-octadecil fosfônico (c) [83].....	19

Figura 11: Imagens de câmara salina da liga de alumínio AA3105 com pré-tratamento de 15% GPTMS/MTMS e revestida com PVDF (a), PU (b) e PE (c).....	22
Figura 12: Imagens da liga de Mg revestida com epóxi (a,b) sem pré-tratamento e (c,d) pré-tratado com GPTMS após testes de corrosão acelerada.....	24
Figura 13: Liga de alumínio AA1050 revestida com PU com diferentes pré-tratamentos (a) cromatizada, (b) 2% VTMS – pH 5, (c) 2% VTMS – pH 9 após 500 h de salt spray.....	24
Figura 14: Imagens ópticas do aço revestido com epóxi e com diferentes pré-tratamentos: (a) sem pré-tratamento, (b) fosfatizado, (c) com filmes de sílica eletrodepositados, após diferentes tempos de exposição aos testes de câmara salina.....	26
Figura 15: Imagens ópticas dos testes de adesão com fita do aço revestido com epóxi e submetido a diferentes pré-tratamentos: (a) sem pré-tratamento, (b) fosfatização, (c) eletrodeposição de filmes de sílica. Os quadrados vermelhos representam área delaminada.....	26
Figura 16: Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com PET após 1008 h de câmara salina (a) sem pre-tratamento, (b) cromatizada, (c) pré-tratada com bis/amino/VTAS=1,5/1, 2% pH4).....	27
Figura 17: Esquema proposto por Kalendová <i>et al.</i> [122] para atuação de polímero condutor incorporado em tintas.....	29
Figura 18: Robo utilizado nos ensaios acelerados de corrosão das placas pintadas.....	35
Figura 19: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida os filmes TEOS90 (+), 1V90 (■), 2V90 (●), 3V90 (▲) e 4V90 (☆) após 24 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	36
Figura 20: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida os filmes TEOS90 (+), 1V90 (■), 2V90 (●), 3V90 (▲) e 4V90 (☆) após 48 h (a) e 7 dias (a) de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	37

Figura 21: Espectros de FTIR-RA dos filmes TEOS90 (a) e 3V90 (b) depositados sobre a liga AA2024. ....	39
Figura 22: MEV dos filmes 3V90 (a) e TEOS90 (b) depositados sobre a liga AA2024.....	39
Figura 23: Espectros de FT-IR das soluções de partida 1V (a) e 3V (b) coletados após 72 h de hidrólise.....	41
Figura 24: Espectros de FTIR-RA dos filmes 1V (a) e 4V (b) depositados sobre a liga AA2024.....	41
Figura 25: MEV dos filmes 1V (a), 2V (b), 3V (c) e 4V (d) e espectro geral de EDX dos filmes 2V (e) e 3V (f) depositados sobre a liga AA2024.....	45
Figura 26: Diagramas de Bode da AA2024 revestida com os filmes 1V (▲), 2V (●), 3V (■) e 4V (▼) após 24 h (a) e 72 h (b) de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	47
Figura 27: Diagramas de Bode da AA2024 revestida com os filmes 1V (▲), 2V (●), 3V (■) e 4V (▼) após 7 dias (a) e 15 dias (b) de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	48
Figura 28: Valores de resistência a 10 mHz para a liga AA2024 revestida com os filmes 1V (▲), 2V (●), 3V (■) e 4V (▼) imersa em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	49
Figura 29: Curvas de polarização da liga revestida com 3V e 3V90 após 24 h de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	52
Figura 30: Diagramas de Bode para a liga revestida com os filmes 3V, 3VE5 e 3VE4 após 24 h, 72 h e 360 h (15 dias) de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	54
Figura 31: MEV da liga AA2024 revestida com 3VE5 (a) e 3VE4 (b) e EDX do filme 3VE5 (c) e dos aglomerados do filme 3VE4 (d).....	56
Figura 32: Evolução da resistência (símbolos preenchidos) e capacitância (símbolos abertos) na alta frequência dos filmes 3V (■), 3VE5 (●) e 3VE4 (▲) para diferentes tempos de imersão.....	57

Figura 33: Evolução da resistência (símbolos preenchidos) e capacitância (símbolos abertos) na média frequência dos filmes 3V (■), 3VE5 (●) e 3VE4 (▲) para diferentes tempos de imersão.....	58
Figura 34: Espectro de FT-IR dos filmes 3V e 3VE5 formados sobre a liga AA2024.....	60
Figura 35: Espectro Raman dos filmes 3V e 3VE5 formados sobre a liga AA2024.....	60
Figura 36: Comparação dos espectros de XPS para os três sistemas: liga não revestida, liga revestida com sol-gel híbrido (3V) e liga revestida com sol-gel híbrido/ácido fosfônico (3VE5) após 10 minutos de ataque químico.....	62
Figura 37: Perfil de profundidade para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes (a) 3V e (b) 3VE5.....	63
Figura 38: Espectros de XPS de alta resolução normalizados (símbolos preenchidos) coletados após 0 min e 40 min de ataque químico para a AA2024 revestida com os filmes 3V (■) e 3VE5 (●) e as respectivas curvas deconvoluídas (símbolos abertos).....	64
Figura 39: Espectros de XPS de alta resolução normalizados do P 2p coletados após 40 min de ataque químico para a AA2024 revestida com os filmes 3V (■) e 3VE5 (●).....	66
Figura 40: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-50B (●), 3V-10030B (■), 3V-20030B (Δ) e 3V-30030B (★) após 24 h de imersão em solução 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	67
Figura 41: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-50B (●), 3V-10030B (■), 3V-20030B (Δ) e 3V-30030B (★) após 72 h de imersão em solução 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	68
Figura 42: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 24 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	69

Figura 43: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 72 h (a) e 168 h (b) de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	70
Figura 44: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 360 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	71
Figura 45: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+) após 48 h e com 3V-2230B após 29 dias de imersão em solução 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	72
Figura 46: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na alta frequência dos filmes 3V-2230B (■), 3V-5030B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) para diferentes tempos de imersão.....	73
Figura 47: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na média frequência dos filmes 3V-2230B (■), 3V-5030B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) para diferentes tempos de imersão.....	74
Figura 48: FT-IR da liga AA2024 revestida com 3V-22Na, 3V-50Na, 3V-2230B e 3V-5030B.....	76
Figura 49: MEV da liga AA2024 revestida com 3V-2230B (a), 3V-5030B (b), 3V-22Na (c) e 3V-50Na (d) e o espectro de EDX representativo de filme contendo montmorilonita(e) e EDX dos pontos brancos (f) .....	78
Figura 50: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes 3VE5-2230B em diferentes tempo de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	80
Figura 51: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes 3V (■), 3VEDTPO (●), 2230B (▲) e 3VE5-2230B (★) após 24 h (a) e 72 h (b) de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	81
Figura 52: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 revestida com o sistema misto (VTMS/TEOS/EDTPO/30B).....	83

Figura 53: Espectro FT-IR das soluções de partida 3V e 3VE5-2230B.....	83
Figura 54: Espectro FT-IR dos filmes 3V e 3VE5-2230B sobre a AA2024-T3.....	84
Figura 55: Espectros da liga de alumínio revestida com filmes TEOS/GPTMS com razão 2/2 após 1 h, 24 h e 48 h e da liga de alumínio não revestida após 48 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	85
Figura 56: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 1G3V, 2G2V e 3G1V ((a) curva do log  Z  e (b) curva do ângulo de fase (θ) em função de log f) após 1 h, 24 h e 48 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	86
Figura 57: Espectros de FTIR-RA dos filmes 1G3V, 2G2V, 3G1V depositados sobre a liga AA2024.....	88
Figura 58: MEV da liga AA2024 revestida com 2G2V (a) e EDX das regiões claras (b) e escuras (c).....	89
Figura 59: MEV da liga AA2024 revestida com 1G3V (a,b), 2G2V (c,d) e 3G1V (e,f) após 48 h de imersão.....	90
Figura 60: Razão Al/Si detectada em diferentes regiões dos filmes 2G2V e 3G1V antes e após a imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	92
Figura 61: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2V e 2G2VEDTPO após 24 h, 72 h e 7dias de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	92
Figura 62: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2VAcA e 2G2VEDTPO após imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	93
Figura 63: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2VEDTPO-ns, 2G2V e 2G2VEDTPO após imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	94
Figura 64: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) em alta frequência dos filmes 2G2V (■), 2G2VEDTPO (●), 2G2VEDTPO-ns (▲) para diferentes tempos de imersão.....	95

Figura 65: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) em média frequência dos filmes 2G2V (■), 2G2VEDTPO (●), 2G2VEDTPO-ns (▲) para diferentes tempos de imersão.....96

Figura 66: Microscopia transversal da pintura epóxi sobre a liga de alumínio 2024-T3.....97

Figura 67: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 6 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão No *insert* há a imagem de microscopia óptica mostrando os pites que ocorrem na região delaminada da liga que foi somente polida antes da pintura com epóxi.....98

Figura 68: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 15 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....99

Figura 69: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....100

Figura 70: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 60 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....101

Figura 71: Microscopia óptica da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 60 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....	102
Figura 72: Percentual de área corroída da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.....	103
Figura 73: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....	104
Figura 74: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão e os respectivos espectros de EDX de diferentes pontos da imagem.....	105
Figura 75: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.....	106
Figura 76: Microscopia eletrônica de varredura após o corte transversal da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão e mapas de EDX para os diferentes elementos.....	107
Figura 77: Percentual de área corroída da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.....	108

Figura 78: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (■), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (●) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (▲) após 120 dias (a) e 180 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%.....110

Figura 79: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (■), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial.....(●) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (▲) após 250 dias de imersão em NaCl 3,5%.....111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição mais comum da liga de alumínio 2024 [1].....	4
Tabela 2: Percentagem atômica dos elementos nas diferentes fases da AA2024 encontradas por Boag <i>et al.</i> [5].....	5
Tabela 3: Composição das soluções de partida VTMS/TEOS (% v / v).....	30
Tabela 4: Composição (% v / v) das soluções de partida VTMS/TEOS e argila.....	31
Tabela 5: Composição das soluções de partida contendo GPTMS/VTMS (% v / v).....	31
Tabela 6: Posição ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição das bandas detectadas nos espectros de IR das soluções de partida (SP) após 72 h de hidrólise e dos filmes sobre a AA2024.....	42
Tabela 7: Parâmetros dos filmes de sílica com diferentes razões de TEOS/VTMS, depois de 72 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, obtidos a partir da simulação do espectro de EIS com o circuito equivalente descritos acima.....	50
Tabela 8: Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para os filmes 3V e 3VE5 sobre a AA2024.....	61
Tabela 9: Dados ajustados a partir do EC para as medidas de EIS da liga AA2024 revestida com o filme 3VE5-2230B.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	microscopia de força atômica
APTMS	aminopropiltrimetoxisilano
ATMP	ácido aminotrimetileno fosfônico
BTSE	1,2-bis(trietoxisilil)etano
CE	circuito equivalente
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 <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDTPO	ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
IEP	ponto isoelétrico
IMP	partículas intermetálicas
IR	infravermelho
GPTMS	glicidiloxipropiltrimetoxisilano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MTES	metiltrietoxissilano
MTMS	metiltrimetoxissilano
ODPA	ácido octadecil fosfônico
$\theta$	ângulo de fase
PE	poliéster
PU	poliuretana
P3TMA	poli(3-tiofeno metil acetato)
PVDF	difluoreto de polivinilideno
R	resistência
$R_{10\text{mHz}}$	resistência medida em 10mHz
$R_{\text{AF}}$	resistência da constante de tempo da alta frequência
$R_{\text{BF}}$	resistência da constante de tempo da baixa frequência
SAM	camadas auto-organizáveis
SAXS	espalhamento de raios-X a baixo ângulo
TEOS	tetraetilortossilicato
TMOS	tetrametilortossilicato
VTAS	viniltriacetoxissilano
VTES	viniltrietoxissilano
VTMS	viniltrimetoxissilano
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

$Z_t$  | módulo da impedância total

## RESUMO

A liga de alumínio AA2024-T3, extensivamente empregada na indústria aeronáutica, devido as microestruturas heterogêneas intencionalmente desenvolvidas para otimizar as propriedades mecânicas é susceptível a corrosão localizada. Com o intuito de prevenir a corrosão vários tratamentos de superfície têm sido investigados para substituir o tratamento de cromatização, e os filmes a base de sílica podem ser considerados como uma alternativa promissora.

O objetivo deste trabalho é a obtenção, desenvolvimento e caracterização de filmes de viniltrimetoxisilano (VTMS) combinado com tetraetilortosilicato (TEOS) ou  $\gamma$ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) na presença e na ausência de ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico (EDTPO) como pré-tratamentos contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Além disso, foi investigado o efeito da adição de argila na matriz híbrida sol-gel e de nanopartículas de sílica na matriz VTMS/GPTMS contendo EDTPO. Diferentes razões de precursores de sílica e concentrações de ácido fosfônico e de argila foram avaliadas. As propriedades anticorrosivas da liga com os filmes foram estudadas usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) após diferentes tempos de imersão. A estrutura química dos filmes e das soluções de partida foi determinada por espectroscopia de infravermelho (FT-IR), enquanto que a morfologia e composição dos filmes foram examinadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e/ou Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Os resultados alcançados foram satisfatórios para a proteção contra a corrosão da AA2024 utilizando os revestimentos obtidos a partir do processo sol-gel e modificados com ácido fosfônico.

Após a otimização dos revestimentos de sílica e de sílica/ácido fosfônicos estes sistemas foram avaliados como pré-tratamentos anticorrosivos e promotores de adesão de pintura epóxi comercial. Ensaio acelerados de corrosão permitiram comprovar a ação benéfica da camada de sílica como sistema de ancoragem da pintura epóxi. Foi verificado que os sistemas constituídos por sílica/pintura epóxi, sílica + ácido fosfônico/pintura epóxi e sílica/pintura epóxi modificada com polímero condutor propiciam uma efetiva proteção contra a corrosão da AA2024-T3.

## RESUMEN

La aleación de aluminio AA2024-T3, que se utiliza ampliamente en la industria aeronáutica, debido a las microestructuras heterogéneas intencionadamente diseñadas para optimizar las propiedades mecánicas, es muy susceptible a la corrosión localizada. Para prevenir la corrosión diversos tratamientos de superficie han sido investigados para reemplazar el tratamiento con cromato, en este sentido las películas a base de sílice constituyen una alternativa prometedora.

El objetivo de este trabajo es la obtención, desarrollo y caracterización de películas de viniltrimetoxisilano (VTMS) combinado con tetraetilortosilicato (TEOS) o  $\gamma$ -glicidiloxipiltrimetoxisilano (GPTMS) en presencia y ausencia de ácido etilendiamina tetrametilenofosfónico (EDTPO) como tratamientos previos contra la corrosión de la aleación de aluminio AA2024-T3 en NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Por otro lado, se investigó el efecto de la adición de arcilla en la matriz híbrida y la presencia de nanopartículas de sílice a la matriz sol-gel VTMS/GPTMS que contienen EDTPO. Se evaluaron diferentes proporciones de concentraciones de sílice y precursores de ácido fosfónico y arcilla. Las propiedades anticorrosivas de la aleación recubierta con los filmes de sílice modificados se estudiaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) después de diferentes tiempos de inmersión. La estructura química de los filmes y de las soluciones de partida se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), mientras que la morfología y la composición se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) y/o espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). Los resultados obtenidos son positivos para la protección contra la corrosión del AA2024-T3 con el uso de los recubrimientos preparados con el método sol-gel y modificado con ácido fosfónico.

Después de la optimización de los recubrimientos de sílice y sílice/ácido fosfónico, se aplicó los mejores sistemas como tratamientos anticorrosivos y promotores de la adherencia de una pintura epoxi de imprimación. Los ensayos de corrosión acelerados permitieron comprobar la acción beneficiosa de la capa de sílice como sistema de anclaje de la pintura epoxi. Se encontró que los sistemas compuestos por: la sílica/pintura epoxi, sílica + ácido fosfónico/pintura epoxi y sílica/pintura epoxi modificada con polímero conductor proporcionan una protección eficaz contra la corrosión de la aleación AA2024-T3.

## ABSTRACT

The aluminum alloy AA2024-T3, used extensively in the aerospace industry, due to the heterogeneous microstructures intentionally designed to optimize the mechanical properties, is very susceptible to localized corrosion. In order to prevent the corrosion several surface treatments have been investigated to replace the chromate treatment and, in this way, silica based films can be regarded as a promising alternative.

The aim of this work is the obtaining, development and characterization of films vinyltrimethoxysilane (VTMS) combined with tetraethylorthosilicate (TEOS) or  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane in the presence and absence of ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid (EDTPO) as pretreatments against corrosion of aluminum alloy AA2024-T3 in NaCl 0.05 mol L<sup>-1</sup>. Furthermore, it was investigated the effect of adding clay to sol-gel hybrid matrix and silica nanoparticles to the matrix of VTMS/GPTMS films containing EDTPO. Different ratios of precursor and silica concentrations of phosphonic acid and clay were evaluated. The anticorrosive properties of the alloy coated with the modified silica films were studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) after different immersion times. The chemical structure of the films and the starting solutions were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), while the morphology and composition of the films were examined on using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy X-Ray (EDX) and / or Photoelectron Spectroscopy X-Ray (XPS). The results obtained were positive for the corrosion protection of AA2024 using the coatings obtained by the sol-gel method and modified with phosphonic acid.

After optimization of the coatings of silica and silica/phosphonic acid we applied the best systems as anticorrosive pretreatments and adhesion promoters for one epoxy primer paint. Accelerated corrosion tests allowed check the beneficial action of the silica layer as anchoring system for the epoxy paint. It was found that the systems composed by: silica/epoxy paint and silica + phosphonic acid/epoxy paint and silica/ epoxy paint modified with conductive polymer provide effective corrosion protection for the alloy AA2024.

## 1 Introdução

A liga de alumínio 2024-T3 é amplamente usada na indústria aeroespacial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. As partículas intermetálicas presentes possuem composições variadas e exibem um potencial eletroquímico distinto da matriz e entre si, gerando pares galvânicos com dissolução seletiva dos elementos menos nobres. O acoplamento de partículas catódicas e anódicas ocasiona a formação de estáveis pites e de corrosão intergranular. Desta forma, a liga AA2024-T3 exige uma de proteção anticorrosiva.

As tintas podem oferecer excelente proteção contra a corrosão metálica, mas quando a adesão entre o substrato metálico e a camada de pintura não é efetiva a proteção é insatisfatória. Como consequência ocorre uma rápida degradação dos metais. Para aumentar a adesão da tinta pré-tratamentos superficiais são empregados. Durante muitos anos a cromatização satisfaz esta necessidade para as ligas de alumínio, porém restrições ambientais tem proibido este processo, devido à alta toxicidade do cromo hexavalente.

Novos tratamentos têm sido estudados tanto no âmbito acadêmico como industrial. Filmes obtidos a partir do processo sol-gel com precursores de sílica apresentam-se como um vantajoso método, pois possuem uma combinação favorável de propriedades inorgânicas e orgânicas, visto que a rede sílica produzida pode ser compatível com resinas orgânicas.

A diminuição da porosidade da rede de sílica é de suma importância para a melhora da proteção contra a corrosão. Neste sentido, a incorporação de inibidores de corrosão e aditivos à matriz de sílica tem sido investigada. A adição de sílica nanométrica e argilas em filmes sol-gel tem propiciado um aumento das propriedades barreira através do bloqueio dos poros. Os ácidos fosfônicos são capazes de reagir espontaneamente com a superfície metálica, formando camadas auto-organizadas, no entanto, o desempenho destes compostos é dependente dos grupamentos orgânicos presentes na molécula. A melhor performance é alcançada com a utilização de ácidos fosfônicos com longas cadeias carbônicas. A ação sinérgica do ácido fosfônico quando incorporado a matriz de sílica obtida a partir de TEOS permitiu um aumento significativo das propriedades anticorrosivas.

Porém, sistemas completos de pintura compostos por pré-tratamento com silano e posteriormente com uma camada de tinta tem sido pouco estudados. Dentro deste contexto a

pesquisa por revestimentos inovadores que cumpram o papel de anticorrosivos e promotores de adesão é imprescindível. Para isto sistemas de alto desempenho, que não sejam onerosos do ponto de vista industrial e que apresentem menor impacto ambiental através da utilização de soluções com baixo teor de solventes orgânicos precisam ser desenvolvidos.

## 2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é investigar a potencialidade de um sistema misto de ácido fosfônico e materiais a base de sílica híbrida para proteção anticorrosiva da liga AA2024-T3 em sistemas de pinturas epóxi. Os objetivos específicos são:

1. Avaliar o efeito da razão viniltrimetoxissilano (VTMS)/ tetraetilortossilicato (TEOS) na estrutura dos filmes produzidos sobre a superfície da liga bem como na performance anticorrosiva
2. Correlacionar a concentração do ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico (EDTPO) incorporada na matriz sol-gel híbrida VTMS/TEOS com a natureza das espécies geradas sobre a superfície metálica e com o desempenho anticorrosivo.
3. Estudar o efeito da adição de argila na matriz sol-gel VTMS/TEOS sobre o caráter protetor bem como sobre as propriedades estruturais dos filmes produzidos.
4. Checar o efeito sinérgico da adição concomitante de EDTPO e argila à matriz VTMS/TEOS sobre as propriedades protetivas dos filmes gerados.
5. Avaliar a influência da razão glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)/VTMS e da incorporação de ácido fosfônico e de sílica nanométrica nesta matriz sobre as propriedades anticorrosivas e as características morfológicas.
6. Avaliar o comportamento anticorrosivo do sistema de pintura composto por um pré-tratamento de VTMS/TEOS ou VTMS/TEOS/EDTPO e tinta epóxi.
7. Estudar a influência da incorporação de polímero condutor em tinta epóxi comercial sobre a resposta eletroquímica.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1 Liga de alumínio AA2024: composição e mecanismo de corrosão

As ligas de alumínio da série 2XXX possuem cobre como o segundo elemento majoritário. Desta série destaca-se a liga AA2024-T3 que é utilizada na indústria aeronáutica. A composição mais comum para a liga de alumínio é apresentada na Tabela 1[1].

Tabela 1: Composição mais comum da liga de alumínio 2024 [1]

Elemento	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr
% m/m	92,15-93,5	4,4	1,5	0,6	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,25	≤ 0,1

Devido à exigência de manutenção e ao prolongado tempo de uso das aeronaves muitos são os trabalhos que investigam o comportamento da liga AA2024 em meios corrosivos [1-9], bem como revestimentos para sua proteção [10-12]. Para a compreensão do processo corrosivo que ocorre na liga é fundamental conhecer a variedade de composições e a distribuição das partículas intermetálicas (IMP) ou *clusters* [4]. Buchheit e colaboradores em 1997 [2] através de análises de EDS observaram as partículas:  $Al_2CuMg$  (fase S),  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  e  $(Al,Cu)_6Mn$ , as quais constituíram 61,5%, 12,3%, 5,2% e 4,3% da população total de partículas da liga, respectivamente. Uma das razões segundo os autores para o elevado percentual de partículas indeterminadas (16,9%) é que a composição química não pode ser estimada em partículas menores que 0,5 a 0,7  $\mu m$ . Neste estudo reportaram que a fase S ocupa 2,7% da área superficial da liga e as partículas  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$  cerca de 0,85%.

A composição e o tipo de partículas intermetálicas reportadas na literatura são variáveis. A incerteza na composição das partículas intermetálicas foi atribuída a fatores como: tamanho de partículas, classificação e resolução da técnica [5]. Algumas partículas intermetálicas contém mais do que uma fase [5,7], o que dificulta a classificação.

Boag e colaboradores [5] identificaram usando microanálise com ponteira eletrônica (EPMA) nove composições distintas na superfície da AA2024; sendo sete relativas a diferentes tipos de partículas intermetálicas (IMP), uma à matriz e a última à periferia dos intermetálicos da fase S e  $\theta$ . A percentagem atômica dos diferentes elementos encontrados em

cada fase é mostrada na Tabela 2. A concentração de Fe e Mn na periferia dos intermetálicos foi menor que 1% e arredondada para 0%, no entanto a concentração destes dois elementos é mais elevada nesta região do que na fase S e na fase  $\theta$ . A maioria das partículas intermetálicas apresentam multifases. As partículas intermetálicas contendo Al, Cu e Mg como principais constituintes constituíram 40% do total de partículas, resultado distinto do encontrado por Buchheit e colaboradores [2]. Segundo os autores [5] a maioria das partículas da 'fase S' incluiu partículas da fase S e da fase  $\theta$ , e Buchheit e colaboradores [2] não identificaram a fase  $\theta$ , assim, provavelmente, contabilizaram junto com as partículas da fase S.

Tabela 2: Percentagem atômica dos elementos nas diferentes fases da AA2024 encontradas por Boag *et al.* [5]

Designação da fase	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Matriz da liga	96	2	1	0	0	0
$Al_{20}(Cu,Fe,Mn)_5Si(Al_3Fe_2Si)$	77	5	0	5	10	4
Periferia	81	12	4	0	0	0
$Al_{10}(Cu,Mg)$	90	7	2	0	0	0
$(Al,Cu)_{93}(Fe,Mn)_5(Mg,Si)_2$	90	3	1	2	3	1
$Al_2CuMg$ (fase-S)	61	20	15	0	0	0
$Al_2Cu$ (fase- $\theta$ )	70	27	0	0	0	0
$Al_7Cu_2Fe$	70	18	0	1	6	0
$Al_3(Cu,Fe,Mn)$	73	11	0	4	10	1

As partículas intermetálicas após a imersão em soluções podem ser divididas de acordo com sua composição em dois grupos principais: (i) inclusões Al-Cu-Fe-Mn, as quais são mais nobres que a matriz e atuam como cátodo e (ii) inclusões Al-Cu-Mg, as quais são menos nobres que a matriz e atuam como ânodo [2,4,6,8]. As partículas Al-Cu-Fe-Mn analisadas por Liao e colaboradores [13] apresentaram formato irregular (tipicamente  $> 5 \mu m$  de comprimento), enquanto as partículas Al-Cu-Mg apresentaram formato arredondado ( $< 5 \mu m$  de comprimento). As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das inclusões da liga AA2024 obtidas por Suter e Alkire [14] são concordantes com as relatadas no trabalho anterior [13], conforme pode ser observado na Figura 1. Estes autores avaliaram através de curvas de polarização a iniciação de pites (corrosão localizada) na liga AA2024-T3 em solução de NaCl. Eles perceberam que as áreas sem inclusões apresentam maior potencial de pite comparativamente às áreas com inclusões, indicando a participação fundamental das inclusões no processo de iniciação de pites.

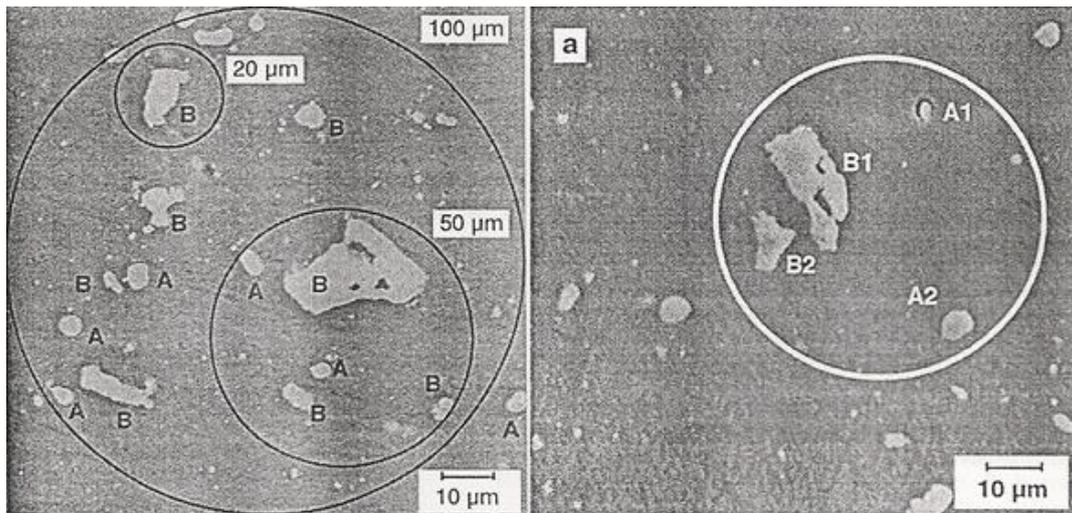


Figura 1: Área da AA2024 com dois tipos de inclusões: Al-Cu-Mg (A,A1,A2) e Al-Cu-Fe-Mn (B,B1,B2) [14].

A corrosão da liga foi proposta iniciar com a dissolução do alumínio e do magnésio das partículas intermetálicas que constituem a fase S, as quais têm atividade anódica em relação à matriz [2,4,7-9]. Buchheit e colaboradores [2] propuseram que, em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o avanço da corrosão estas partículas tornam-se estruturas porosas ricas em Cu e passam a atuar como sítios catódicos, resultando na dissolução da matriz ao seu redor [1]. Em trabalho subsequente [3] estes autores propuseram que esta estrutura porosa apresenta uma redução da energia superficial e, assim, *clusters* ricos em cobre se despreendem da partícula remanescente e movem-se devido ao fluxo da solução. Após há a oxidação dos clusters com formação dos íons Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, processo estimulado na presença de oxigênio. A etapa posterior é a precipitação ou redução de íons Cu em várias zonas da superfície da liga, que atuam como sítio catódico e promovem a corrosão localizada da matriz, gerando os chamados pites secundários.

Pesquisadores australianos [4] examinaram o desenvolvimento da corrosão na liga de alumínio 2024 exposta por curtos tempos a solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após 2,5 min de exposição, foi detectado cloro através de EDX apenas nas partículas da fase S, confirmando que se tratam dos sítios anódicos. Numa primeira etapa ocorreu uma rápida dissolução de Al e Mg das partículas da fase S, seguida pela formação de uma cavidade ao redor destas partículas, ou seja, corrosão das zonas adjacentes às IMP (Figura 2). A estrutura rica em cobre remanescente comuta para um sítio catódico, no qual a redução do oxigênio com formação de

íons hidróxidos é favorecida, sendo apontada como a responsável pela formação da cavidade. Os autores sugerem que os íons hidróxidos gerados podem expelir os íons cloro destas partículas, justificando a diminuição da concentração de cloro nas partículas da fase S observada com aumento da exposição à solução. Além disso, propuseram que a alcalinidade nestes sítios pode dissolver as camadas de óxido sobre estas partículas, explicando a diminuição da concentração de oxigênio de 2,5 para 5 min de exposição. Após 15 min de exposição estes sítios perderam a atividade, segundo os pesquisadores, provavelmente, devido ao desenvolvimento de um contínuo óxido que os isola da matriz. Nos estágios iniciais não foi evidenciada a corrosão em torno das partículas catódicas, divididas em dois tipos:  $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$  e Al-Cu-Fe-Mn. Após 15 min há apenas o ataque químico em torno das partículas Al-Cu-Fe-Mn. Após 30 min o *trenching* (corrosão em torno da partícula intermetálica com formação de valas) das partículas Al-Cu-Fe-Mn está completo e inicia o *trenching* nas partículas  $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$  (Figura 3) [4].

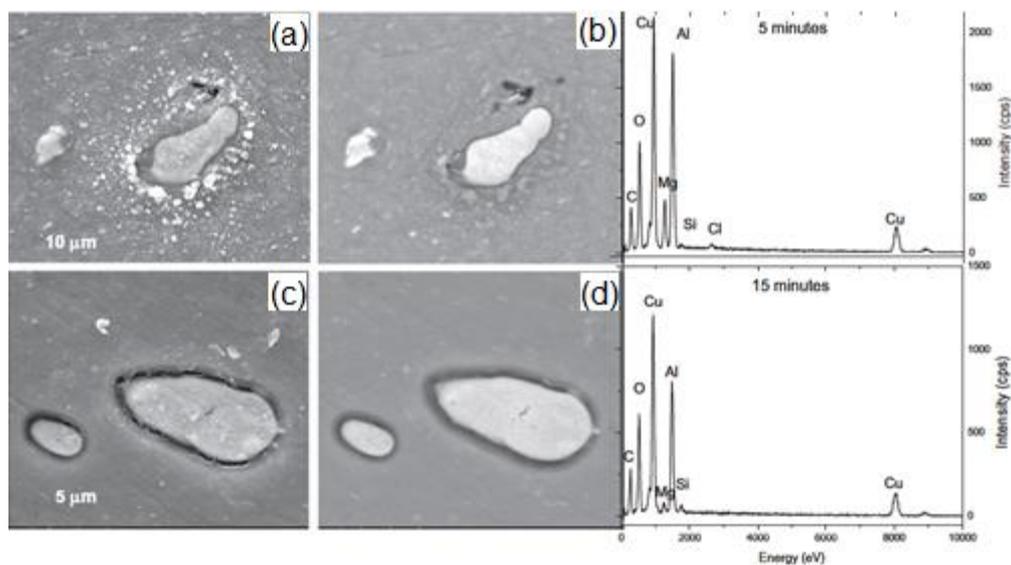


Figura 2: MEV (elétron secundário ((a) e (c)) e retroespalhado ((b) e (d)) das partículas da fase-S após 5 e 15 min de exposição em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  e os correspondentes espectro de Raio-X [4].

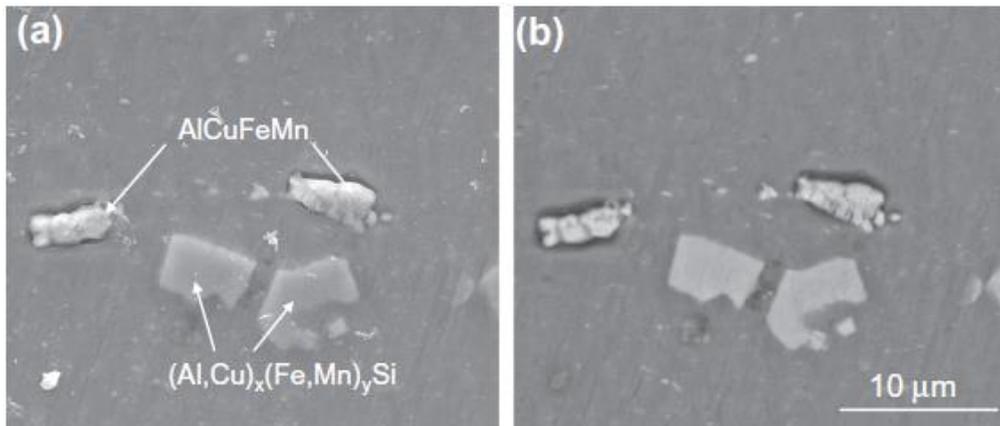


Figura 3: MEV (eletróns secundários (a) e retroespalhados (b)) das partículas intermetálicas após 30 min de exposição em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  [4].

Hughes *et al.* [15] propuseram um modelo de corrosão cooperativa (Figura 4) para explicar o processo de corrosão na AA2024-T3 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ . De acordo com este modelo nos primeiros minutos de imersão ocorre o acoplamento de partículas intermetálicas (IMP) com atividade eletroquímica oposta, no caso fase S com a matriz e com as IMP catódicas (Figura 4a). Após ocorre a dissolução seletiva de Al e Mg e o consequente enriquecimento em Cu da fase S e das IMP catódicas, o que aumenta a atividade eletroquímica dentro do clusters fazendo com que a área do anodo ativo estenda-se até a base dos 'trenches' (valas) (Figura 4b). O agrupamento da fase S e das IMP catódicas favorece o estabelecimento de estáveis pites [16]. No último estágio o anodo é deslocado para a base das valas e, assim, o ataque do contorno de grão se espalha lateralmente, bem como em profundidade (Figura 4c). Em decorrência, estruturas em forma de anéis de corrosão delimitados por produtos de corrosão são detectados. Além disso, foram observados acúmulos de produtos de corrosão na região central do anel de corrosão com ocorrência de evolução de hidrogênio. Liao e coladores [13] em 1998 reportaram que os pites podem ser dois tipos: pites genéricos e pites severos. Os pites genéricos foram associados a partículas isoladas enquanto os pites severos foram associados com a aglomeração de partículas na superfície e abaixo da superfície.

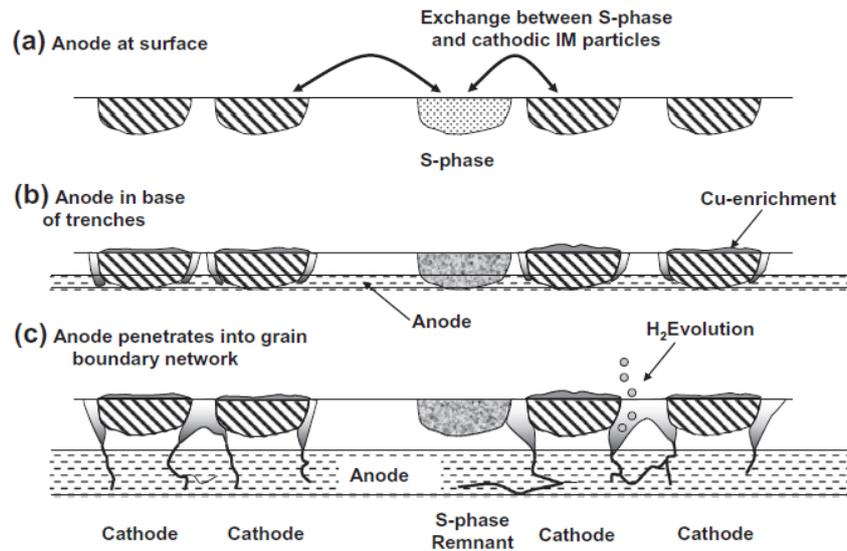


Figura 4: Modelo de corrosão cooperativa da AA2024 proposto por Hughes *et al.* [15].

Em um trabalho posterior o grupo de Hughes [17] reportou que após 120 minutos de imersão em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  os anéis de corrosão podem ser classificados em dois tipos (i) os que apresentam 'domes' (acúmulos) de produtos de corrosão (Figura 5a e 5c) e (ii) os que apresentam um intenso ataque de contorno de grão (Figura 5b e 5d). Após 210 minutos observaram apenas anéis de corrosão do tipo ii, sendo que o ataque de contorno de grão passa para um ataque intergranular, ou seja, há um modo de ataque misto. Este ataque intergranular resulta em sítios iniciais de falha mecânica.

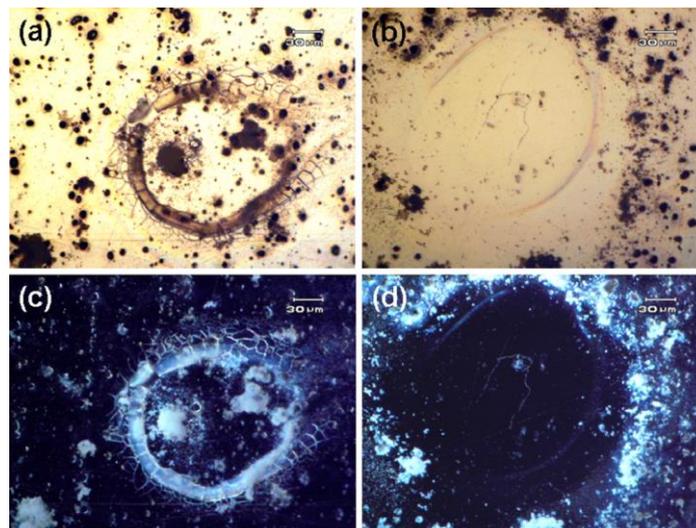


Figura 5: Anéis de corrosão tipo I (a e c) e tipo II (b e d). Tipo I anéis de corrosão contendo domes e tipo II com predominância de ataque de contornos de grão [17].

Após o entendimento do processo de corrosão desta liga de alumínio e suas consequências, o estudo de revestimentos para a proteção contra a corrosão é justificado. Assim, nas próximas sessões desta revisão bibliográfica serão abordadas estratégias encontradas na literatura para aumentar o desempenho anticorrosivo dos metais.

### **3.2 Revestimentos sol-gel para proteção anticorrosiva**

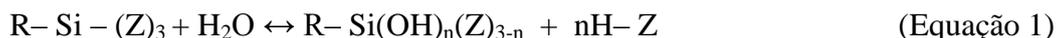
O processo sol-gel permite a obtenção de materiais com características peculiares e de formas variadas como fibras, partículas, filmes e monolitos [18]. Os compostos de partida, precursores, para este processo são metais ou semimetais que possuem vários ligantes. Vários precursores são utilizados no processo sol-gel, como por exemplo: precursores à base de zircônio, ferro, cromo, alumínio, vanádio, tungstato. A partir deste processo podem ser obtidos: vidros de  $B_2O_3$ , cerâmica estrutural ( $\alpha-Al_2O_3$ ), filmes IROX<sup>TM</sup>  $TiO_2$  usados em vidros arquitetônicos e filmes que podem exibir diversas propriedades como: semicondutoras (filmes de  $V_2O_5$ ), eletrocromicas (filmes de  $WO_3$ ) e magnéticas (filmes de ferrita) [18]. Por sua vez os precursores à base de sílcio são investigados desde o início do século 20 e tem grande destaque devido às aplicações em diversos campos, tais como: catálise [19], sensores [20], encapsulamento de materiais para a libertação controlada de fármacos [21], materiais adsorventes [22] e guias de onda fotônicos [23].

Restrições ambientais levaram a aceleração do desenvolvimento de pesquisas, tanto no nível acadêmico como no industrial de novas tecnologias visando revestimentos ambientalmente corretos. Assim, um novo campo de utilização para os compostos de sílica começou a surgir na década de 90 com as primeiras pesquisas avaliando o desempenho anticorrosivo de filmes de sílica obtidos pelo processo sol-gel [24,25]. Até hoje a pesquisa neste campo é de grande interesse. A proteção contra a corrosão do aço, cobre, ligas de magnésio, alumínio e suas ligas conferida pelos filmes de silano tem sido intensamente investigada [24-41].

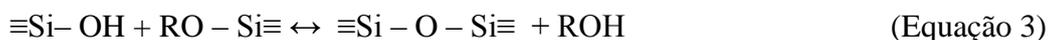
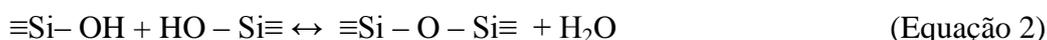
O processo sol-gel consiste de duas etapas principais: hidrólise e condensação. Durante a hidrólise os grupos hidrolisáveis dos precursores de sílica reagem com a água, sendo formados os grupos silanóis (Si-OH), de acordo com a Equação 1, onde Z representa os

grupos hidrolisáveis e R representa grupamento orgânico, como vinil, amino, octadecil, por exemplo. O grupamento orgânico pode não estar presente, assim os quatros ligantes do Si são hidrolisáveis, como no caso do tetraetilortosilicato (TEOS). Subsequentemente, há a etapa de condensação, formação de ligação siloxano (Si–O–Si), que envolve reações dos grupos silanóis entre si (Equação 2) e com grupos alcóxidos (OR) (Equação 3) [18].

#### *Hidrólise*



#### *Condensação*



Para a obtenção de filmes sol-gel a superfície metálica deve ser imersa na solução de partida, que é armazenada durante alguns minutos ou dias [11,33,37,38] a fim de garantir suficiente formação de grupos silanóis. Durante a imersão são estabelecidas ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis e os hidróxidos da superfície metálica. Após a imersão as placas metálicas são submetidas a um processo denominado cura. Neste processo os grupos silanóis reagem com os hidróxidos metálicos, formando as ligações metalo-siloxano, e entre si, formando ligações siloxano, as quais possibilitam a geração de uma rede de sílica acima da superfície metálica.

Na maioria dos trabalhos na área de corrosão são empregados alcóxidos de silício, sendo, desta forma, obtido etanol ou metanol como subprodutos. A estrutura molecular, o grau de organização e as propriedades que podem ser obtidas dos materiais sol-gel dependem da natureza química dos seus componentes [35]. A composição da solução de partida para a formação de filmes de silano é basicamente álcool, água e silano, em diferentes proporções, sendo que em alguns trabalhos são utilizados catalisadores ácidos [37].

Nos primeiros trabalhos nesta área, para garantir a solubilidade do silano na solução de partida, era utilizada elevada concentração de metanol/etanol, cerca de 90% [33], causando um baixo ponto de inflamabilidade. Alguns pesquisadores reportaram trabalhos com a

diminuição da percentagem de álcool para 50% [39]. Além do risco industrial a diminuição do teor de álcool é importante para a obtenção de tratamentos ambientalmente corretos. A razão entre o teor de água e o teor de silano hidrolisável determina a condensação e o mecanismo de crescimento da rede sol-gel [35]. Assim, nos sóis com baixo conteúdo de água, ocorre a condensação de cadeias lineares e o mecanismo de crescimento constitui uma rede de sílica densa e microporosa. Por outro lado, em sóis com elevado teor de água, são formados anéis a partir da condensação e o mecanismo de crescimento produz sílica particulada. O mecanismo de crescimento é misto quando o teor de água empregado é intermediário, produzindo uma estrutura porosa [35].

As propriedades e a qualidade dos revestimentos dependem dos parâmetros utilizados na deposição de silanos, por exemplo: pré-tratamento da superfície [11], tempo de hidrólise [27,32], temperatura de cura [26,31], pH da solução de partida [25,31], método de formação do filme: *dip-coating* [10-12] ou eletrodeposição [40,41]. A proteção anticorrosiva dos filmes de silano é decorrente das ligações metalo-siloxanos e da ação barreira da rede de sílica formada que atrasa o acesso de espécies agressivas presentes no meio para o substrato metálico. No entanto, esta rede de sílica contém poros, causados pela incompleta reticulação e pelas características intrínsecas desse material (Figura 6).

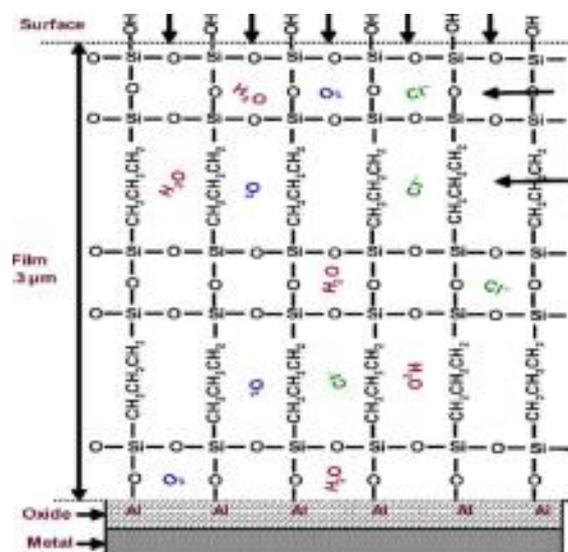


Figura 6: Representação esquemática dos poros na rede de sílica sobre o substrato metálico[10].

A formação da rede de sílica inicia através da reação de condensação entre os grupos silanóis que gera, em um primeiro estágio, cadeias lineares, as quais podem evoluir, tanto para cadeias ramificadas como para as estruturas cíclicas, contendo quatro ou seis átomos de silício [42], tornando-se uma rede tridimensional porosa. Além disso, no processo de cura etanol e água evaporam, resultando em poros no gel sólido [35].

Como a rede de sílica pode desempenhar a função de matriz hospedeira a adição de inibidores de corrosão tem sido estudada por muitos pesquisadores. O objetivo desta modificação é melhorar as propriedades anticorrosivas do revestimento. Assim, para otimizar o desempenho destes filmes foram adicionados inibidores orgânicos [29,30], sais de cério [28,36,37] e nanopartículas, tais como  $ZrO_2$  [34,37] e sílica [32,33].

### **3.2.1 Estudos prévios envolvendo viniltriétoxisilano (VTES) ou viniltrimetoxisilano (VTMS): precursores de sílica escolhido para o trabalho**

Diferentes moléculas de silano têm sido avaliadas para proteção contra a corrosão metálica. As propriedades da rede de sílica são dependentes do precursor de sílica empregado, assim a escolha do silano é uma tarefa fundamental.

No presente trabalho foi selecionado um precursor de sílica cujo R é o grupo vinil. Foi reportada boa performance anticorrosiva para o alumínio e suas ligas [43-47], ferro [48,49], aço galvanizado [50] e cobre [47] revestidos com silanos contendo grupo vinil. Flis e Kanoza [48] estudaram filmes de viniltriétoxisilano (VTES) sobre o ferro. Depois de 7 dias de exposição ao ar houve o desaparecimento das bandas características de vinil no espectro de IV e o alargamento de bandas associadas aos grupos silanóis, o qual foi atribuído a continuidade do processo de hidrólise dos grupos alcóxidos do VTES nos filmes formados. Os autores [48] postularam que durante a exposição ao ar acontece a polimerização dos grupos vinil da rede de sílica, aumentando as propriedades barreira e há a formação de silicatos, que atuam como inibidores de corrosão. Após a exposição de filmes de VTES depositados sobre alumínio à água fervente por 2,5 h, espectros de IV foram coletados e não apresentaram mudanças em relação aos filmes que não sofreram esta exposição [46]. Os autores concluíram que ligações covalentes entre o filme de silano e alumínio foram formadas.

De acordo com Bajat *et al.* [45], mesmo com concentração elevada de cloreto (3% de NaCl), o desempenho dos filmes viniltrióxido de silano sobre Al 99,5% foi muito satisfatório, sendo dependente da concentração da solução de silano e o tempo de cura. Foram avaliados os tempos de cura de 10 e 30 min e as concentrações de silano de 2% e 5% v/v VTES. A melhor proteção contra a corrosão foi obtida 30 min de cura e a concentração de VTES igual a 5%. Segundo os autores um maior tempo de cura ocasiona um maior número de ligações cruzadas e formação de uma estrutura menos porosa e com uma maior concentração de VTES um filme mais compacto, hidrofóbico e espesso é formado [45].

A revisão da literatura indica que os dados sobre o desempenho de filmes de silano formados a partir de misturas de TEOS e VTES/VTMS são muito escassos. Hu *et al.* [51] avaliaram dois sistemas precursores de sílica: TEOS e TEOS/VTES para liga de magnésio AZ91, composta por aproximadamente 9% Al, 1% zinco e 90% magnésio. As imagens de MEV dos revestimentos de TEOS revelaram algumas partículas brancas, devido à aglomeração de SiO<sub>2</sub> durante o aquecimento (350 ° C durante 2 h) e áreas rachadas resultantes destas aglomerações (Figura 7b). Este revestimento não apresentou uma proteção anticorrosiva eficiente. Os revestimentos de TEOS/VTES submetidos ao mesmo processo de aquecimento mostraram uma estrutura mais compacta nas imagens MEV e boas propriedades barreira para a proteção contra a corrosão da liga (Figura 7a). Desta forma, será investigado o efeito de filmes TEOS/VTMS na proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024.

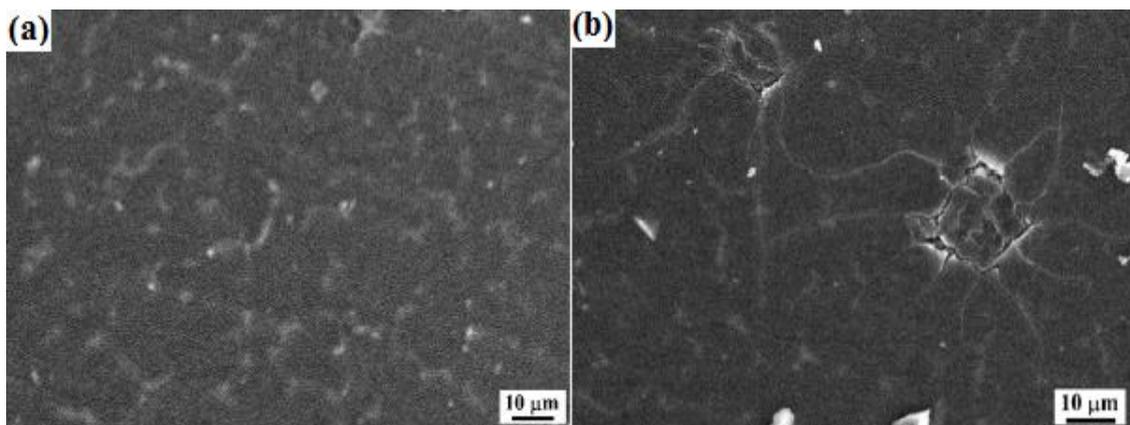


Figura 7: Imagens de MEV da liga de magnésio AZ91 revestida com TEOS/VTES (a) e TEOS (b) [51].

### **3.2.1 Estudos prévios envolvendo glicidiloxipropiltrimetoxilsilano (GPTMS): um dos precursores de sílica escolhido para o trabalho**

Em alguns trabalhos o GPTMS foi o único precursor de sílica [41,52-56] e em outros é combinados com outros precursores de sílica [34,37,57-60]. O desempenho anticorrosivo de filmes GPTMS mostrou-se dependente de fatores, tais como: teor de água para hidrólise [57,61] e da razão GPTMS/tradicionais precursores alcóxidos [57,58,61].

Metroke *et al.* [57] verificaram usando análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em estado sólido que o conteúdo orgânico e de água afetam a microestrutura dos filmes GPTMS/TEOS. Filmes produzidos com alta quantidade de água apresentaram uma estrutura particulada, a qual permitiu a fácil entrada de agentes corrosivos, enquanto que uma rede foi gerada com baixa quantidade de água. Os filmes obtidos com baixa quantidade água e alto conteúdo orgânico tiveram a mais elevada proteção contra a corrosão, que foi atribuída ao aumento da hidrofobicidade conferida pelos grupos orgânicos intactos, uma vez que nesta condição a água é consumida preferencialmente nas reações de hidrólise em relação às reações de abertura do anel epóxi.

Rahimi e colaboradores [59] usaram um planejamento estatístico para otimizar os parâmetros envolvidos na formação de filmes de GPTMS/TEOS sobre a liga de alumínio 5083. Os parâmetros selecionados pelos pesquisadores foram tempo e temperatura de cura, razão GPTMS/TEOS e quantidade de água. Neste estudo a melhor performance contra a corrosão foi uma quantidade de água elevada e baixa razão de GPTMS/TEOS (3/7). Resultado distinto do reportado do trabalho acima [57].

Técnicas de simulação molecular realizadas por Balbyshev *et al.* [62] evidenciaram que a tensão no anel GPTMS contribuiu para o aumento da energia potencial da rede de sílica TMOS/GPTMS. A energia potencial total aumentou 30 kcal/mol por unidade de GPTMS.

Em muitos trabalhos são incorporados agentes de crosslinking nas soluções contendo GPTMS utilizadas para obtenção de filmes anticorrosivos [52,53,60,63,64]. Sendo gerada uma estrutura com domínios orgânicos e inorgânicos [63].

### 3.2.1 Aditivos em matriz sol-gel: argila

A incorporação de argilas em polímeros tem propiciado um aumento das propriedades mecânicas e térmicas [65] e da retardação de chamas [66]. Além da área dos polímeros as argilas também foram empregadas em fibras de vidro [67] e concreto [68] para melhorar as propriedades barreira e na área de catálise [69]. Filmes sol-gel contendo argila como aditivo foram investigados visando à proteção contra a corrosão do aço galvanizado [70-72], alumínio [73] e liga de alumínio 2024 [74].

Deflorian e colaboradores [70] avaliaram a incorporação de 250, 500 e 1000 ppm (mg L<sup>-1</sup>) de montmorilonita sódica na matriz sol-gel híbrida (GPTMS/MTES/TEOS). O aço galvanizado revestido com os filmes contendo argila apresentou os maiores valores de módulo de impedância total e melhores propriedades barreira nas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Figura 8). A melhor proteção contra a corrosão do aço galvanizado foi obtida com a incorporação de 1000 ppm [70].

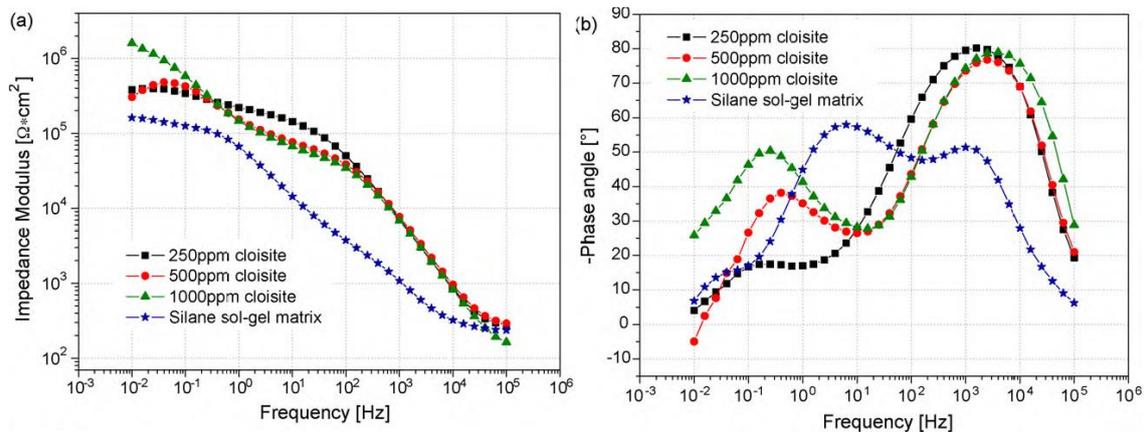


Figura 8: Diagramas de Bode do aço galvanizado revestido com GPTMS/TEOS/MTES e com diferentes concentrações de argila [70].

Em um trabalho posterior o grupo de Deflorian [71] reportou que o tempo de sonicação das soluções argila afetou a resposta eletroquímica do aço galvanizado revestido com filmes de GPTMS/MTES/TEOS contendo montmorilonita sódica. Os filmes obtidos após 1h e 2h de sonicação resultaram na melhor ação anticorrosiva. Estes tempos de sonicação permitiram uma boa velocidade de exfoliação e a estabilidade da suspensão.

Filmes de GPTMS/MTES/TEOS contendo montmorilonita modificada com  $\text{Ce}^{3+}$  depositados sobre aço galvanizado são menos uniformes que os filmes contendo montmorilonita sódica [72]. A evolução temporal da resistência e a da capacitância associado à resposta dos filmes mostrou uma performance inferior para os filmes com montmorilonita modificada com  $\text{Ce}^{3+}$  em comparação a dos filmes com montmorilonita sódica. Ocorreu uma lixiviação de cério após a penetração de eletrólito, o qual reforça a camada de óxido de zinco. Um efeito sinérgico com a adição íons  $\text{Ce}^{3+}$  e montmorilonita sódica na matriz GPTMS/MTES/TEOS foi relatado para alumínio [73].

Alvarez *et al.* estudaram o efeito da adição de hidrotalcita (uma argila aniônica) na matriz GPTMS/TPOZ (tetra-*n*-propoxizircônio) sobre o desempenho anticorrosivo da AA2024 [74]. Os autores propuseram que os grupamentos hidroxila da hidrotalcita ligam-se com o hidróxido de alumínio na interface com a incorporação de 1% m/m fornecendo maior adesão comparativamente àqueles com 5 e 10% m/m de hidrotalcita. Os autores assumiram que em baixa concentração, as partículas de hidrotalcita, preferencialmente, tendem a se depositar sobre o substrato metálico, enquanto que em alta concentração as partículas se encontram predominantemente dentro do revestimento sol-gel [74]. Nas imagens de MEV e perfilometria a morfologia foi dependente da concentração de hidrotalcita incorporada, sendo observado um aumento das aglomerações proporcional à concentração.

A argila utilizada na presente tese é a montmorillonita que pertence a família das smectitas. A estrutura cristalina consiste de camadas bidimensionais, sendo uma camada octaédrica central, de alumina ou óxido de magnésio, a qual se liga através de seus átomos de oxigênio a tetraedros de sílica externos (Figura 9) [65,75]. Por causa de substituições isomórficas dentro das camadas por cátions com menor valência, por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  substituído por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  substituído por  $\text{Li}^+$ , uma deficiência de carga positiva é criada e compensada por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos [65]. As características hidrofílicas da montmorillonita podem ser modificadas tornando-as mais hidrofóbicas através de reações de troca de íon com surfactantes catiônicos como alquil fosfônio e alquil amônio primário, secundário, terciário e quaternário [65,69]. Através desta modificação o espaço entre as camadas (*interlayer spacing*) é aumentado e há a interação com polímeros hidrofóbicos é melhorada.

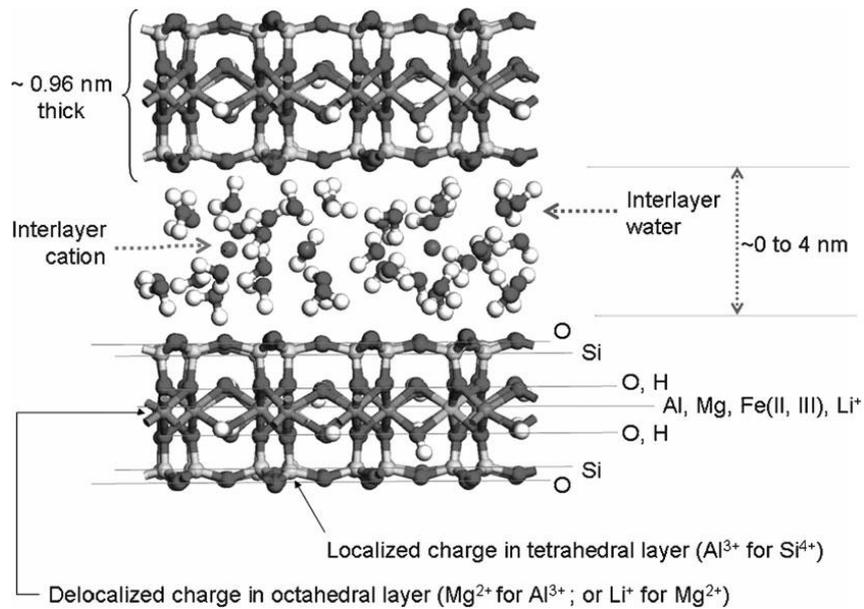


Figura 9: Estrutura das smetitas.

### 3.3 Ácidos fosfônicos

Os ácidos fosfônicos são capazes de reagir com a superfície metálica [76], podendo formar camadas auto-organizadas (SAM), e têm sido apontados como um método para proteção contra a corrosão [77-79]. A formação da camada de fosfonato provou ser um processo espontâneo, o qual pode ser realizado por simples imersão do metal em solução de ácido fosfônico [77]. Tem sido proposto que o mecanismo de formação de ligações metalo-fosfonato envolve a formação de ligações de hidrogênio entre o ácido fosfônico e os hidróxidos metálicos e após ocorrem reações de condensação, levando a uma estável interação ácido-base entre o fosfônico e a superfície metálica [80]. Outro mecanismo proposto é a transferência de próton do ácido fosfônico para os hidróxidos metálicos, seguida pela desidratação, assim é estabelecida uma interação iônica entre o ácido desprotonado e a superfície desidratada [81].

O processo aparentemente simples depende do metal empregado [81] e do pH da solução [82] requerendo uma avaliação cuidadosa. Além destes fatores a estrutura química do ácido fosfônico tem grande influência na formação de filmes [78,79,83-85] A eficiência de inibição da corrosão do aço em um ambiente aquoso foi maior para o 3-vinilidenoamino-

1,2,4-triazol-fosfonato do que para o 3-anisaldenoamino-1,2,4-triazolfosfonato [85]. Os autores propuseram um mecanismo de transferência de elétrons a partir dos grupos funcionais do 3-vinilidenoamino-1,2,4-triazol-fosfonato à superfície do metal, o qual aumentou a eficiência de adsorção do inibidor.

Ishizaki *et al.* [83] observaram nas imagens de AFM da liga de magnésio revestida com ácido octil-fosfônico um filme desordenado com ilhas ou micelas, ao passo que nas imagens dos revestimentos com ácido n-decilfosfônico e n-octadecilfosfônico constataram que uma monocamada abrangia toda a superfície (Figura 10). Os autores concluíram que as moléculas de ácidos fosfônicos com cadeias de alquilas mais longas conseguem se organizar melhor na superfície e atribuíram esses resultados as interações dipolo-dipolo induzido, que resultaram em maior estabilidade química.

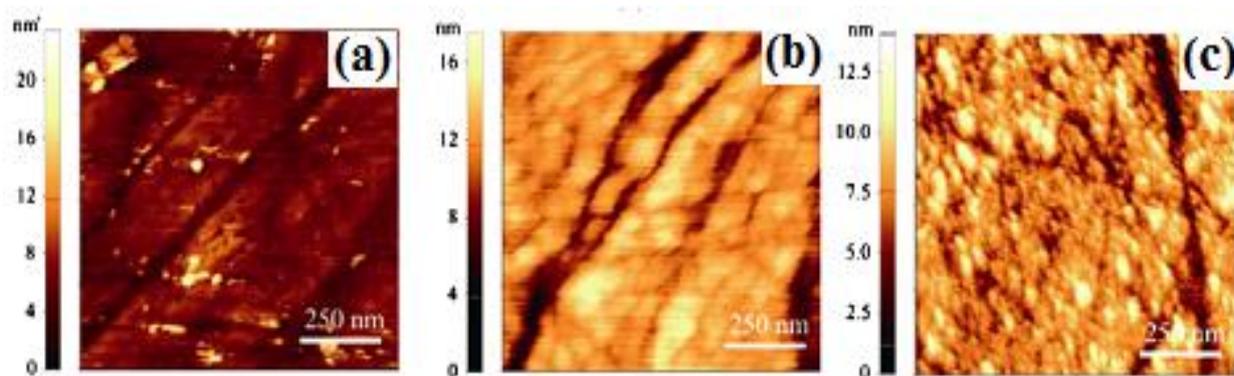


Figura 10: Microscopia de força atômica de liga de Mg com SAM de ácido octil-fosfônico (a), ácido n-decilfosfônico (b) e n-octadecilfosfônico (c) [83].

Resultados semelhantes foram relatados por Koutsioubas *et al.* [84], os quais descreveram a formação de monocamadas densas de ácidos n-alcano fosfônicos em superfícies de alumina, quando o comprimento da cadeia alquílica era maior que 14 átomos de carbono. Além disso, os mesmos autores identificaram uma primeira etapa de cinética rápida, na qual aproximadamente 70-90% da superfície do substrato era recoberta em cerca de 1200 s, enquanto que a cobertura total foi obtida numa segunda fase, dependente do comprimento da cadeia alquílica [84].

Giza *et al.* [80] utilizaram uma micro balança de quartzo para avaliar a influência do pré-tratamento na cinética de adsorção do ácido octadecilfosfônico (ODPA) sobre o alumínio.

Observaram que o processo de adsorção é governado por uma cinética de adsorção rápida, seguida por uma adsorção lenta do ODPA para as superfícies sem pré-tratamento. Enquanto que para a superfície submetida a um pré-tratamento em uma câmara com água e aplicação de alta voltagem o processo de adsorção ocorreu em uma única etapa. De acordo com as análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) a concentração de grupos hidroxilas para superfície pré-tratada foi aumentada em relação ao filme passivo de Al [80].

Em estudos prévios nós investigamos o papel da adição do ácido aminotrimetileno fosfônico (ATMP) na matriz de TEOS na formação de filmes anticorrosivos [11]. Foi obtida uma melhoria do desempenho para liga AA2024 revestida com o sistema combinado. O pré-tratamento por 5 min em solução de ácido acético promoveu uma diminuição da corrosão galvânica e o enriquecimento superficial de alumínio, favorecendo a formação de ligações metalo-siloxano e metalo-fosfônico e assim uma estrutura mais compacta e homogênea. Dentre as concentrações investigadas, a concentração de ATMP com melhor proteção contra a corrosão foi  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Através da revisão bibliográfica constata-se que as camadas auto-organizadas (SAM) de ácidos fosfônicos são geralmente formadas a partir de soluções com solventes orgânicos, na maioria tóxicos, acarretando dificuldades em escala industrial, e tornando os revestimentos não desejáveis ambientalmente. Outro fator agravante é que tempo de formação desta camada é elevado, horas ou até dias. Por outro lado, os filmes formados a partir do processo sol-gel com precursores de silício contêm poros e não são completamente eficientes para a proteção metálica. Além disso, ácidos fosfônicos e silanos contendo longas cadeias carbônicas que oferecem maior proteção anticorrosiva, devido ao efeito hidrofóbico, resultam em filmes dispendiosos para aplicação industrial. Desta forma, a investigação de revestimentos com boa performance anticorrosiva, que sejam ambientalmente corretos e que tenham um custo aceitável industrialmente é um desafio.

### 3.4 Pré-tratamentos prévios à aplicação de tinta

Um dos mais importantes métodos para proteção contra a corrosão metálica é o uso de revestimentos orgânicos conhecidos como tintas. Uma característica fundamental para a ação anticorrosiva do revestimento orgânico é a sua adesão sobre a superfície metálica quando exposta à água ou ambiente úmido, denominada adesão úmida. Defeitos de revestimentos orgânicos, relacionados com corrosão do metal (por exemplo, bolhas, delaminação), são sempre precedidos por uma diminuição significativa da adesão úmida como uma consequência da difusão de água na interface revestimento-metal [85]. Assim, a ancoragem do revestimento orgânico sobre a superfície metálica deve ser fortalecida de modo a aumentar a adesão úmida e, conseqüentemente, a proteção contra a corrosão.

A adesão entre a superfície metálica e o revestimento orgânico pode ser melhorada através de dois métodos principais: (i) tratamento da superfície metálica prévio à aplicação do revestimento orgânico [86-90] e (ii) incorporação de aditivos na formulação do revestimento orgânico [91-94]. Neste trabalho o primeiro método será abordado.

A cromatização foi um pré-tratamento amplamente empregado para metais leves, tais como: alumínio e suas ligas, com destaque na indústria aeroespacial [95], devido a sua atuação tanto como promotor de ancoragem para o revestimento orgânico e como sistema de inibição corrosivo. Parte da proteção anticorrosiva ocorre devido às propriedades barreira associadas com os componentes insolúveis deste revestimento [95]. Outra parcela da proteção anticorrosiva deve-se ao efeito *self-healing*, ou seja, 'auto cura' de pequenos defeitos químicos ou mecânicos da superfície metálica [95]. As etapas envolvidas são: liberação do Cr (VI) da camada de conversão, migração do Cr (VI) até o defeito incipiente e após ocorre a redução a hidróxido de Cr (III) que é insolúvel e precipita sobre o defeito [95]. A ancoragem, por sua vez, ocorre principalmente por interligações mecânicas. Novas legislações ambientais têm proibido a utilização deste tratamento devido à toxicidade associada ao Cr (IV). Para o aço usado em aplicações automotivas a fosfatização é o pré-tratamento mais utilizado [95], no entanto há preocupações ambientais com relação a este processo. Desta forma a pesquisa por novos e eficientes promotores de adesão se intensificou a partir de anos 2000.

Uma grande variedade de novos promotores de adesão tem sido reportada, como por exemplo, camada de óxido de zircônio [90] e de sílica [86-89]. Os precursores de sílica

devido a sua bifuncionalidade são capazes de formar ligações químicas com os sítios ativos do metal e com os grupos reativos da tinta [87] e destacam-se neste contexto.

O comportamento dos silanos como promotores de adesão de tintas e sua ação anticorrosiva são dependentes de parâmetros como: concentração de silano na solução de partida [87,88,96], precursor de sílica empregado [86-88], pH da solução de partida [43,87,97], tempo de imersão na solução de partida [96], tipo revestimento orgânico posterior ao tratamento com silano [43,88,97] e do substrato metálico [98].

Gupta *et al.* [99] investigaram o efeito da concentração dos precursores de sílica GPTMS/metiltrimetoxi silano (MTMS) (com razão molar de 2:1) na proteção contra a corrosão dos filmes obtidos sobre a liga de alumínio AA3105. Os filmes com 5 e 15 % wt de silano foram uniformes e contínuos enquanto que o filme com 30% deixou a superfície mais rugosa e porosa. Nas medidas eletroquímicas evidenciaram que uma melhor proteção foi alcançada com os filmes com 15% wt, sendo escolhido como primer para as tintas poliuretana (PU), poliéster (PE) e difluoreto de polivinilideno (PVDF). Após 1000 h em câmara salina nenhum defeito visível como bolhas, rachaduras ou produto de corrosão foi observado para as placas com o pré-tratamento de 15% de silano e revestidas com diferentes resinas (Figura 11).

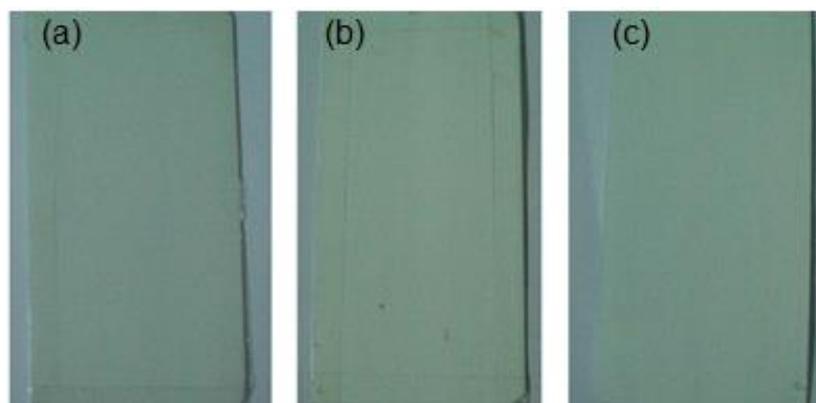


Figura 11: Imagens de câmara salina da liga de alumínio AA3105 com pré-tratamento de 15% GPTMS/MTMS e revestida com PVDF (a), PU (b) e PE (c).

A concentração de silano também influenciou o desempenho do sistema completo de pintura [96]. Os pesquisadores estudaram o alumínio 99,7% revestido a partir de soluções etanol (~90%)/água contendo 2% e 5% VTES e posteriormente eletrodepositaram revestimento epóxi não pigmentado, ou seja, constituído apenas de resina epóxi modificada

com amina e isocianato [96]. Além disso, houve a avaliação dos tempos de imersão de 30 s e 10 min na solução contendo silano. Após longos tempos de imersão em solução corrosiva observaram diferenças nas propriedades eletroquímicas, sendo que as amostras pré-tratadas com 5% VTES e 10 min de imersão mostraram as melhores propriedades. Eles constataram que a adesão seca e úmida foi aumentada com o pré-tratamento com VTES e a menor redução nos valores de adesão úmida ocorreu para a amostra pré-tratada com 5% VTES e 10 min de imersão e revestida com epóxi.

Chico *et al.* [88] reportaram que a ação de filmes sol-gel como promotores de adesão foi influenciada pelo precursor de sílica empregado. Neste trabalho os autores realizaram o pré-tratamento do aço com 1,2 bis( $\gamma$ -trimetoxipropil)amino, GPTMS, 3-aminopropiltriatoxisilano (APTMS), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE), ureidopropil silano e após aplicaram tintas acrílica/uretana ou alquídica/poliéster. Uma maior adesão após dois anos de exposição à atmosfera de Madri foi obtida para as placas pré-tratadas com silano e revestida com tinta acrílica/uretana em comparação ao convencional pré-tratamento de fosfatização, sendo que GPTMS e APS apresentaram os melhores resultados. Após três anos de exposição à atmosfera os painéis pré-tratados com APS e revestidos com tinta acrílica/uretana ou alquídica/poliéster apresentaram a menor delaminação. Já nos testes de câmara salina as placas pintadas e pré-tratadas com UPS foram as que exibiram a menor delaminação.

Bons resultados com pré-tratamento de silano foram reportados por Lu *et al.* [100]. O pré-tratamento com solução de metanol/água contendo 10% de GPTMS aumentou a vida útil da liga de Mg revestida com epóxi. Entretanto, a liga revestida com um *primer* rico em Mg apresentou um novo processo de relaxação nos diagramas de EIS após 840 h de imersão em 3% de NaCl, a qual foi relacionado a uma falha no revestimento e a liga pré-tratada com GPTMS apresentou este comportamento somente após 4128 h. Nos testes de corrosão acelerada (Figura 12) a eficiência deste pré-tratamento foi confirmada.

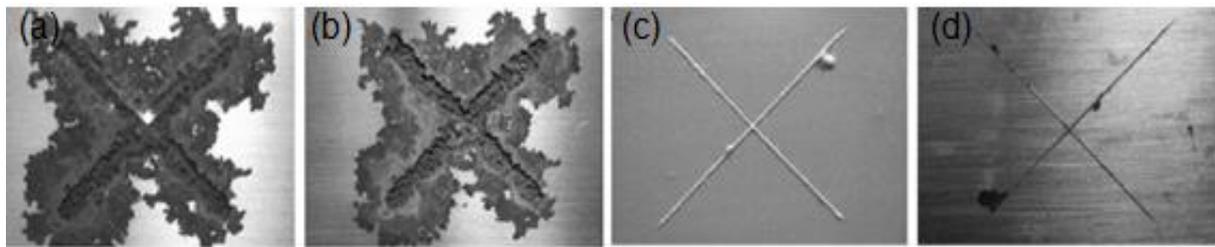


Figura 12: Imagens da liga de Mg revestida com epóxi (a,b) sem pré-tratamento e (c,d) pré-tratado com GPTMS após testes de corrosão acelerada.

A proteção anticorrosiva bem como a adesão do sistema de pintura formado por pré-tratamento com silano e resina polimérica orgânica mostrou-se influenciada pelo pH da solução utilizada para obtenção dos filmes sol-gel [43,87,97]. Zand e Mahdavian reportaram uma melhoria na adesão da tinta poliuretana sobre a liga de alumínio AA1050 pré-tratada com solução de VTMS abaixo do ponto isoelétrico (IEP) do alumínio (pH 5) em comparação a liga não tratada [97] e, conseqüentemente, houve uma melhor proteção anticorrosiva (Figura 13a e 13b). Mas para solução de VTMS acima do ponto isoelétrico (pH 9) o resultado foi contrário (Figura 13c). [97]. No entanto, a adesão da tinta poliuretana sobre a liga de alumínio AA1050 pré-tratada com VTMS abaixo do IEP foi inferior ao encontrado para a tinta epóxi nestas condições [43].

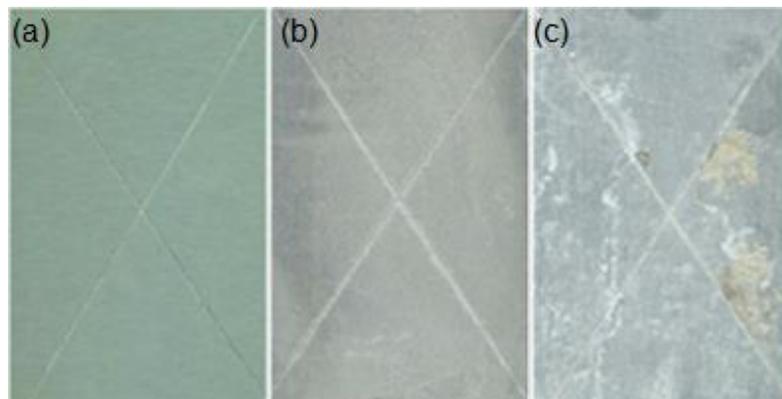


Figura 13: Liga de alumínio AA1050 revestida com PU com diferentes pré-tratamentos (a) cromatizada, (b) 2% VTMS – pH 5, (c) 2% VTMS – pH 9 após 500 h de salt spray.

Mohseni e colaboradores [87] avaliaram pré-tratamentos com base em APTMS e VTES para revestimento epóxi sobre a liga de alumínio AA1050. O pH para as soluções com APTMS foi 7,5 e 9,0 e para as soluções com VTES foi de 5,0 e 10,0, os quais estão abaixo e

acima do ponto isoelétrico da superfície de alumínio (8,7). De acordo com os autores o ponto isoelétrico é um importante fator na orientação das moléculas de silano. A energia livre de superfície aumentou significativamente para as amostras pré-tratadas com silano em comparação a amostra sem pré-tratamento, resultando em uma maior adesão. Para os maiores valores de pH houve uma menor adsorção devido as interações entre a superfície de alumínio negativamente carregada e os grupos silanóis com carga negativa ( $\text{SiO}^-$ ). Para o pH abaixo do ponto isoelétrico ocorreu uma interação ácido-base entre a superfície metálica com características ácidas e as espécies básicas de silanol. Segundo os pesquisadores embora o pré-tratamento com silano aumentou a adesão ele não oferecem características inibidoras e ocorre dissolução do silano sobre condições úmidas, ocasionando após 1000 h de câmara salina um resultado inferior ao pré-tratamento com cromato.

Por outro lado, Barranco *et al.* [101] revestiram a liga de magnésio AZ91 com tinta acrílica e o pré-tratamento foi a base de filmes tetrametoxisilano e dietoxidimetilsilano contendo ou não íons cério. Um gradual aumento da impedância na região do defeito artificialmente produzido após 4 dias de imersão foi constatado através de espectroscopia de impedância local somente para os filmes contendo, cério indicando efeito inibidor do cério.

Além dos requisitos descritos acima nesses pré-tratamentos o precursor de sílica deve ser escolhido de forma a garantir uma boa compatibilidade com a resina polimérica, além de propiciar uma boa interação com o substrato metálico. Filmes produzidos a partir de determinados precursores de sílica apresentam uma performance adequada para ligas de alumínio, mas não são satisfatórios para o aço, ou vice-versa, sendo difícil obter uma pré-tratamento universal. Em busca desta aplicação universal pelo menos dois trabalhos podem ser citados [98,102].

Wang *et al.* [102] eletrodepositaram filmes sol-gel utilizando como precursor de sílica TEOS sobre aço. Estes filmes não forneceram proteção contra a corrosão devido a sua natureza hidrofílica e altamente porosa, que inclui mesoporos e microporos. A resina epóxi posteriormente aplicada penetrou facilmente nos poros da rede de sílica e foi mecanicamente interligada a rede de sílica durante o processo de pintura. O desempenho anticorrosivo dos filmes de  $\text{SiO}_2$  eletrodepositado foi superior ao convencional processo de fosfatização em testes de EIS em  $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ , câmara salina e nas análises de ferro dissolvido devido à corrosão. Nos testes de câmara salina o aço sem pré-tratamento e revestido com epóxi mostra

severo ataque corrosivo após 96 h. Por outro lado, a amostra submetida à fosfatização prévia sofre completa degradação após 338 h e o pré-tratado com filme de sílica eletrodepositado exibe uma pequena degradação após 699 h (Figura 14). Nos testes de adesão seca observaram uma pobre adesão para os sistemas sem pré-tratamento epóxi e fosfatização/epóxi, mas para  $\text{SiO}_2$  eletrodepositada/epóxi houve uma boa adesão (Figura 15). A eletrodeposição mostrou-se vantajosa, porém agrega um custo adicional ao sistema de pintura.

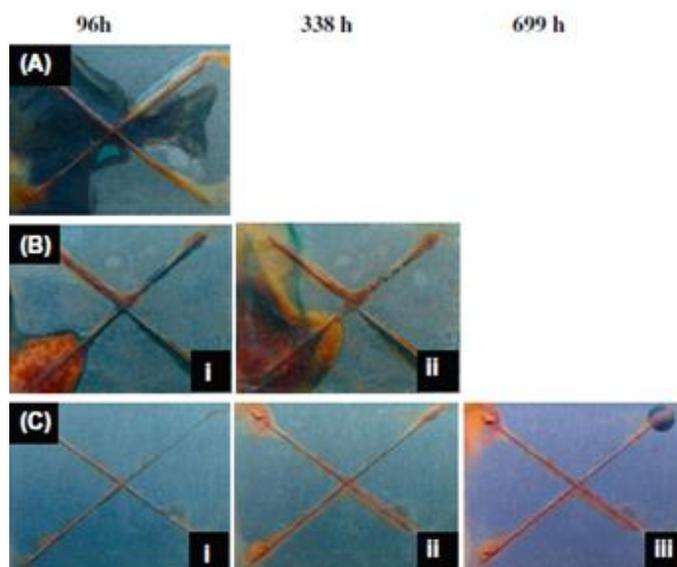


Figura 14: Imagens ópticas do aço revestido com epóxi e com diferentes pré-tratamentos: (a) sem pré-tratamento, (b) fosfatizado, (c) com filmes de sílica eletrodepositados, após diferentes tempos de exposição aos testes de câmara salina.

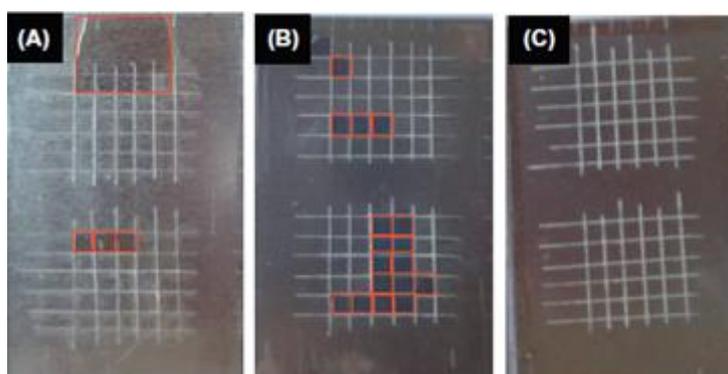


Figura 15: Imagens ópticas dos testes de adesão com fita do aço revestido com epóxi e submetido a diferentes pré-tratamentos: (a) sem pré-tratamento, (b) fosfatização, (c) eletrodeposição de filmes de sílica. Os quadrados vermelhos representam área delaminada.

Zhu e van Ooij [98] investigaram misturas de bis-[trimetoxisililpropil]amino e vinil triacetoxisilano (VTAS) como pré-tratamento para ligas de alumínio, aço galvanizado e ligas de cobalto-cromo com tintas obtidas a partir de diferentes resinas. Placas da liga de alumínio AA5005 pré-tratada com uma mistura de VTAS/bis amino e revestida com poliuretano (PU) e poliéster (PE) após 1008 h de câmara salina não exibiram delaminação e corrosão em torno do risco produzido artificialmente. A eficiência foi similar a um pré-tratamento com cromato, sendo que a liga sem pré-tratamento apresentou delaminação e corrosão em torno do risco como pode ser visto na Figura 16. Para o aço galvanizado pintado com PE após 1000 h de câmara salina e submetido a um pré-tratamento com silano ou com cromato a delaminação foi inferior a 5 mm. O pH da solução de partida conforme a razão VTAS/bis amino empregada varia de 2,8 quando somente VTAS é utilizado até 10,5 com somente bis-amino. O aço galvanizado foi mais afetado pela variação do pH e o pré-tratamento com VTAS/bis amino não foi totalmente eficiente nos testes de câmara salina. Picos de carbonato de zinco decorrentes da reação de hidróxidos de zinco (produto de corrosão) com o CO<sub>2</sub> da atmosfera foram detectados nos espectros de FTIR-RA do aço galvanizado revestido com sol de VTAS/bis amino em pH menor que 6, resultantes da dissolução do zinco. Já o alumínio é estável até pH próximo de 4,0. Apesar dos bons resultados alcançados durante os nove anos posteriores a este trabalho nenhum estudo deu continuidade, por exemplo, com a incorporação de inibidores.

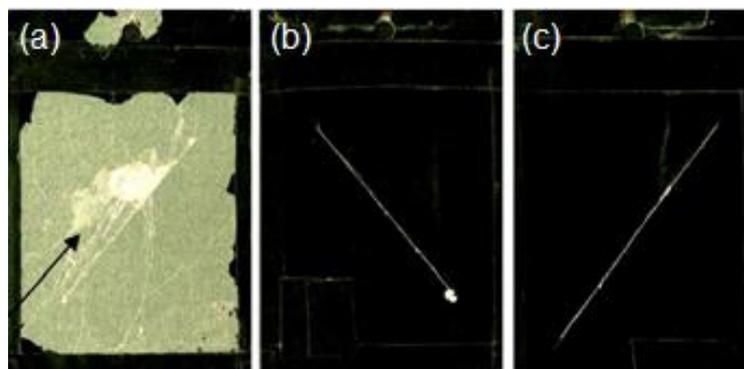


Figura 16: Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com PET após 1008 h de câmara salina (a) sem pre-tratamento, (b) cromatizada, (c) pré-tratada com bis/amino/VTAS=1,5/1, 2% pH 4).

Em alguns trabalhos os ácidos fosfônicos foram investigados como promotores de adesão [103-105]. A adesão do sistema ácido polivinilfosfônico/epóxi sobre a liga de alumínio AA1050 foi inferior ao do sistema liga não modificada/epóxi [103]. Através das

análises de FTIR os pesquisadores concluíram que as interações na interface epóxi/polivinilfosfônico são fracas mesmo após o processo de cura e por isso a adesão é baixa [103]. Khaldi e colaboradores [105] preparam filmes de ácido 4-amino-butil-fosfônico sobre aço a partir de soluções com pH 5,3 e 8,0 como pré-tratamento para o revestimento com epóxi. Em soluções com pH 8,0 filmes organizados são formados, com o grupamento fosfônico reagindo com a superfície metálica e o grupo amino se orientando para interagir com a epóxi, proporcionando bons resultados eletroquímicos e de adesão para o sistema de pintura [105]. O grupo amino é protonado em pH 5,3 e interage com o metal e com a tinta epóxi, assim as camadas produzidas são mais desorganizadas e prejudicam a adesão e proteção contra a corrosão [105].

A influência da estrutura do ácido fosfônico bem com a comparação com a ação de silano para a promoção da adesão entre a tinta epóxi e a liga AA2024 foi reportada por Rider [104]. 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 [104]. Apenas os revestimentos com ATMP e ATMP modificado com 3-etoxipropil e 3-butoxipropil melhoraram a durabilidade do substrato pintado [104]. No entanto, o pré-tratamento com silano, no caso GPTMS, foi mais eficiente que o verificado com ácido fosfônico.

A partir da revisão dos pré-tratamentos para aplicação de tinta constata-se que para a liga de alumínio 2024-T3 não há um sistema de pintura completamente satisfatório. Com o intuito de contribuir nesta área filmes de silano foram obtidos a partir de soluções com pH inferior ao ponto isoelétrico, favorecendo a adesão. Para viabilizar a aplicação industrial utilizou-se baixas concentrações de silano (4%) e de ácido fosfônico.

### **3.5 Aditivos em tintas: polímeros condutores**

Os avanços tecnológicos permitiram o desenvolvimento de novos aditivos para aumentar o desempenho na proteção contra a corrosão. Dentre estes aditivos pode-se citar os estudos com a incorporação de alumínio lamelar [106], ZrO<sub>2</sub> [107], sílica [108], partículas de magnésio [109], argila [110] e polímero condutor [111-121] em tintas.

As propriedades únicas dos polímeros condutores, tais como: condutividade elétrica, resistência à corrosão e viabilidade de síntese fazem com que estes materiais sejam úteis em diversas aplicações. A combinação das vantagens dos polímeros condutores com os revestimentos orgânicos clássicos tem permitido melhorar a proteção dos metais contra a corrosão de forma significativa [111-114]. Os resultados obtidos se mostraram dependentes da natureza química do polímero condutor [115,116], nível de dopagem eletroquímica [117], dopante utilizado [118,119] e da concentração de polímero incorporada na pintura. Bons resultados foram reportados com a adição simultânea de polímero condutor com outros tradicionais aditivos como fosfato de zinco [120].

A concentração segundo Kalendová *et al.* [121] deve ser acima do limite de percolação. Assim os elétrons resultantes da oxidação do metal podem ser capturados pelo polímero condutor e transferidos para o átomo de oxigênio em um local completamente diferente do revestimento (Figura 17). Além da transferência de elétrons há um simultâneo transporte de íons para manter a eletroneutralidade. Outros pesquisadores têm proposto o bloqueio dos poros da pintura e passivação da superfície do aço pelos polímeros condutores. Atualmente, para as ligas de alumínio pouco se sabe sobre o efeito dos polímeros condutores incorporados a pintura.

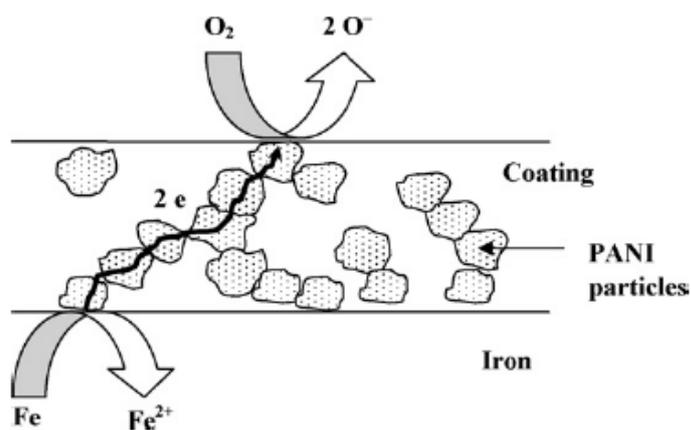


Figura 17: Esquema proposto por Kalendová *et al.* [121] para atuação de polímero condutor incorporado em tintas.

## 4. Procedimento experimental

### 4.1 Pré-tratamento da liga

As placas de AA2024-T3 antes da imersão na solução contendo os precursores de sílica foram polidas com lixas de carvão de silício até granulometria 1200 e submetidas à imersão por 5 minutos em 0,05 mol L<sup>-1</sup> de solução de ácido acético. Em seguida, foram lavadas com água destilada e secas com jato de ar quente [11]. O termo T3 refere-se ao tratamento térmico que a liga foi submetida, especificamente foi solubilizada pelo aquecimento, resfriada a frio e envelhecida naturalmente.

### 4.2 Deposição do revestimento à base de sílica

As soluções de partida para obtenção dos filmes foram preparadas através da mistura de tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck, 98%), viniltrimetoxisilano (VTMS) (Aldrich, 98%), etanol (Nuclear, 99,5%), e água deionizada (18,3 MΩ cm) em diferentes proporções (v / v), conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Composição das soluções de partida VTMS/TEOS (% v / v).

<b>Etanol</b>	<b>Água</b>	<b>VTMS</b>	<b>TEOS</b>	<b>Denominação</b>
90	6	4	-	4V90
90	6	3	1	3V90
90	6	2	2	2V90
90	6	1	3	1V90
90	6	0	4	TEOS90
50	46	4	-	4V
50	46	3	1	3V
50	46	2	2	2V
50	46	1	3	1V

Para preparar os filmes contendo ácido fosfônico o ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno-fosfônico (EDTPO) foi dissolvido em água deionizada. A uma mistura de água e EDTPO correspondente a 46% foi adicionado 3% VTMS, 1% de TEOS e

50% de etanol. As concentrações no banho foram de  $3,75 \times 10^{-4}$  e  $3,75 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> EDTPO e os filmes resultantes foram denominados **3VE4** e **3VE5**, respectivamente.

A composição das soluções de partida utilizadas para produzir os revestimentos com silano e argila (montmorilonita) da Southerné mostrada na Tabela 4. Na montmorilonita 30B o cátion Na<sup>+</sup> é substituído por cation de alquil amônio quaternário. No nitrogênio central estão ligados dois grupos etóxi, um grupo metil e uma cadeia longa cadeia alifática.

Tabela 4: Composição das soluções de partida VTMS/TEOS e argila (% v / v).

Etanol	Água	VTMS	TEOS	Tipo de argila	Concentração de argila (mg L <sup>-1</sup> )	Denominação
50	46	3	1	Cloisite 30B	22	3V-2230B
50	46	3	1	Cloisite 30B	50	3V-5030B
50	46	3	1	Cloisite 30B	100	3V-10030B
50	46	3	1	Cloisite 30B	200	3V-20030B
50	46	3	1	Cloisite 30B	300	3V-30030B
50	46	3	1	Cloisite Na <sup>+</sup>	22	3V-22Na
50	46	3	1	Cloisite Na <sup>+</sup>	50	3V-50Na

Na solução de partida 3V-2230B foi adicionado  $3,75 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de EDTPO e o filme gerado foi designado **3VE5-2230B**.

Os filmes obtidos a partir da solução de partida contendo 50% etanol, 46% água, 2% TEOS e 2% glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) (Aldrich, 97%), foi denominada **2G2T**. Para os revestimentos com GPTMS/VTMS a composição das soluções de partida é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Composição das soluções de partida contendo GPTMS/VTMS (% v / v).

Etanol	Água	VTMS	GPTMS	Denominação
50	46	3	1	1G3V
50	46	2	2	2G2V
50	46	1	3	3G1V

A solução de partida na qual foi incorporado  $3,75 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de EDTPO em **2G2V** foi denominada **2G2VE5**. Após a adição de 22 mg L<sup>-1</sup> de sílica nanométrica Degussa R 816 funcionalizada com cadeias alifáticas de dezesseis carbonos o filme obtido foi denominado **2G2VE5-ns**.

As soluções de partida para o processo sol-gel foram agitadas durante 1 h à temperatura ambiente e em seguida armazenadas durante três dias antes da utilização. No caso, das soluções contendo argila, inicialmente, etanol, água e argila foram sonicados por 120 minutos utilizando banho de ultrassom e após sob agitação TEOS e VTMS foram adicionados. Imediatamente, após o pré-tratamento, as placas foram imersas nas soluções de partida durante 30 min e submetidas ao processo de cura por 1 h a 110°C em estufa.

### **4.3 Deposição da pintura**

Sobre as placas de AA2024 revestidas com filmes silano contendo ou não ácido fosfônico foi depositado por imersão uma camada de tinta epóxi Titan Industrial. Para verificar o papel da camada de silano contendo ou não ácido fosfônico placas apenas polidas foram avaliadas. Após as placas foram expostas durante 7 dias ao ambiente para o processo de cura. O polímero condutor poli(3-tiofeno metil acetato) (P3TMA) patenteado pelo grupo IMEM [122] foi incorporado a tinta epóxi comercial.

## **4.4 Análises**

### **4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (IR)**

Os espectros de Infravermelho Reflexão-Absorção por Transformada de Fourier (FTIR-RA) dos filmes depositados sobre AA2024 foram obtidos na UPC usando um espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR equipado com o acessório SAGA (Smart Angle Grazing Specular) e software Omnic. Os espectros foram coletados com um ângulo incidente de 80° em relação à superfície, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> (acumulando 512 *scans*) e com abertura de 8 mm. A liga de alumínio polida foi utilizada como *background*.

Os espectros de infravermelho das soluções de partida foram coletados, previamente a imersão das placas, três dias após a mistura dos reagentes no IQ-UFRGS. O equipamento empregado foi um Shimadzu, modelo IR-Prestige-21 e os espectros foram coletados

depositando um filme das soluções de partida sobre janelas de seleneto de zinco. Aproximadamente 32 espectros foram acumulados no intervalo de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.4.2 Espectroscopia Raman**

Espectros de Raman foram realizados em McGill University usando um espectrômetro InVia Renishaw Raman com laser de diodo com 514 nm de excitação. As amostras foram colocadas em um microscópio Leica. Várias vareduras foram coletadas para melhor a razão sinal/ruído. O espectrômetro foi primeiramente calibrado com um *wafér* de sílicio.

#### **4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)**

Para os filmes dos sistemas VTMS/TEOS e VTMS/TEOS/EDTPO e para as placas pintadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as análises de EDX foram realizadas no equipamento *Focused Ion Beam Zeiss Neon 40* com uma voltagem de aceleração de 5 kV na UPC.

Para os filmes dos sistemas VTMS/TEOS/argila, VTMS/TEOS/argila/EDTPO, GPTMS/VTMS e GPTMS/VTMS/EDTPO as imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises de EDX foram realizadas no Microscopio Eletrônico JEOL JSM 5800 com uma voltagem de aceleração de 10 kV no Centro de Microscopia da UFRGS.

As amostras foram revestidas com uma fina camada de carbono para evitar problemas com o carregamento da amostra.

#### **4.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)**

Análises de XPS foram realizadas na UPC com um sistema SPECS equipado com uma fonte de raios X dupla XR50 of Mg/Al (1253 eV / 1487 eV) de alta intensidade operando a

150 W, localizada perpendicular ao eixo de análise, e usando um detector Phoibos 150 MCD-9 XP. O tamanho do local de incidência dos raios-X foi 650  $\mu\text{m}$ . As amostras foram fixadas mecanicamente dentro um suporte especial. Os espectros foram recolhidos com uma energia de 25 eV em passos de 0.1 eV com pressão abaixo de  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar. O pico do C 1s foi usado como uma referência interna com energia de ligação de 284,8 eV. A percentagem atômica de cada elemento foi determinada dividindo a área do sinal mais intenso de XPS de cada elemento pelo correspondente fator de sensibilidade e expressando como uma fração da soma de todas as áreas normalizadas dos picos. Espectros de XPS de alta resolução foram adquiridos através de uma simulação por curvas Gaussianas/Lorentzianas.

#### **4.4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)**

As medidas eletroquímicas foram realizadas no IQ- UFRGS utilizando um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Foi empregada uma célula de três eletrodos composta por placa AA2024-T3 com 1  $\text{cm}^2$  de área exposta (eletrodo de trabalho), um eletrodo de calomelano saturado (SCE) (eletrodo de referência) e uma placa de platina (contra eletrodo). As medidas de EIS foram realizadas no modo potencioestático, em potencial de circuito aberto (OCP), com amplitude de perturbação de 10 mV e a faixa de frequência avaliada foi de  $10^5$  até  $10^{-2}$  Hz. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ( $20 - 25^\circ \text{C}$ ) empregando  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de NaCl. Para as placas pintadas a concentração de NaCl foi 3,5% wt e a área exposta de  $5,31 \text{ cm}^2$ .

#### **4.4.6 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS)**

As soluções de partida foram analisadas através de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas-SP, utilizando a linha de luz síncrotron D11A-SAXS1 com  $\lambda=1,608 \text{ \AA}$  e uma fenda de 732,5 mm.

#### 4.4.7 Ensaios acelerados de corrosão

Para as placas com camada de tinta ensaios acelerados de corrosão foram realizados utilizando o robô patenteado do laboratório IMEM (Figura 18). A operação consiste em um processo cíclico no qual as placas são imersas por 15 min em solução 3,5% wt de NaCl, exposta ao ar por 15 min, após são irradiadas por 15 min e na etapa final são resfriadas ao ar por 15 min, reiniciando o ciclo.



Figura 18: Robo utilizado nos ensaios acelerados de corrosão das placas pintadas.

#### 4.4.8 Testes de adesão (pull-off)

A adesão dos sistemas foi verificadas através do método pull-off. Para a adesão seca os substratos pintados foram polidos e cilindros (*dolly*) foram aderidos com resina epóxi. Após 24 h a 'força' necessária para arrancar estes cilindros foi medida. Para a adesão úmida o procedimento foi igual, no entanto os substratos foram submetidos por diferentes tempos a ensaios de corrosão acelerada.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Comparação da razão VTMS / TEOS na solução de partida contendo 90% etanol

A influência da razão VTMS/TEOS no desempenho anticorrosivo dos filmes obtidos foi avaliada através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas os diagramas de Bode para a liga de alumínio AA2024-T3 revestida com TEOS90, 1V90, 2V90, 3V90 e 4V90 após 24 h, 48 h e 7 dias de imersão em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

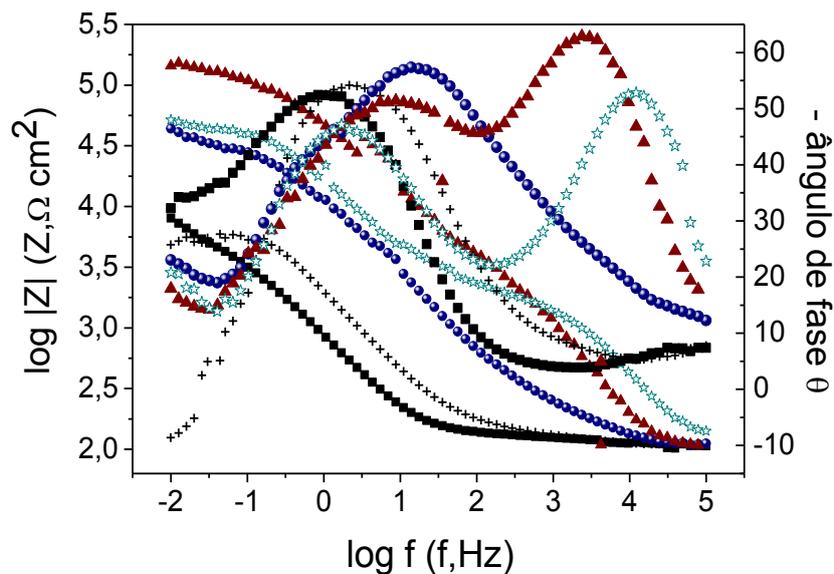


Figura 19: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida os filmes TEOS90 (+), 1V90 (■), 2V90 (●), 3V90 (▲) e 4V90 (☆) após 24 h de imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl.

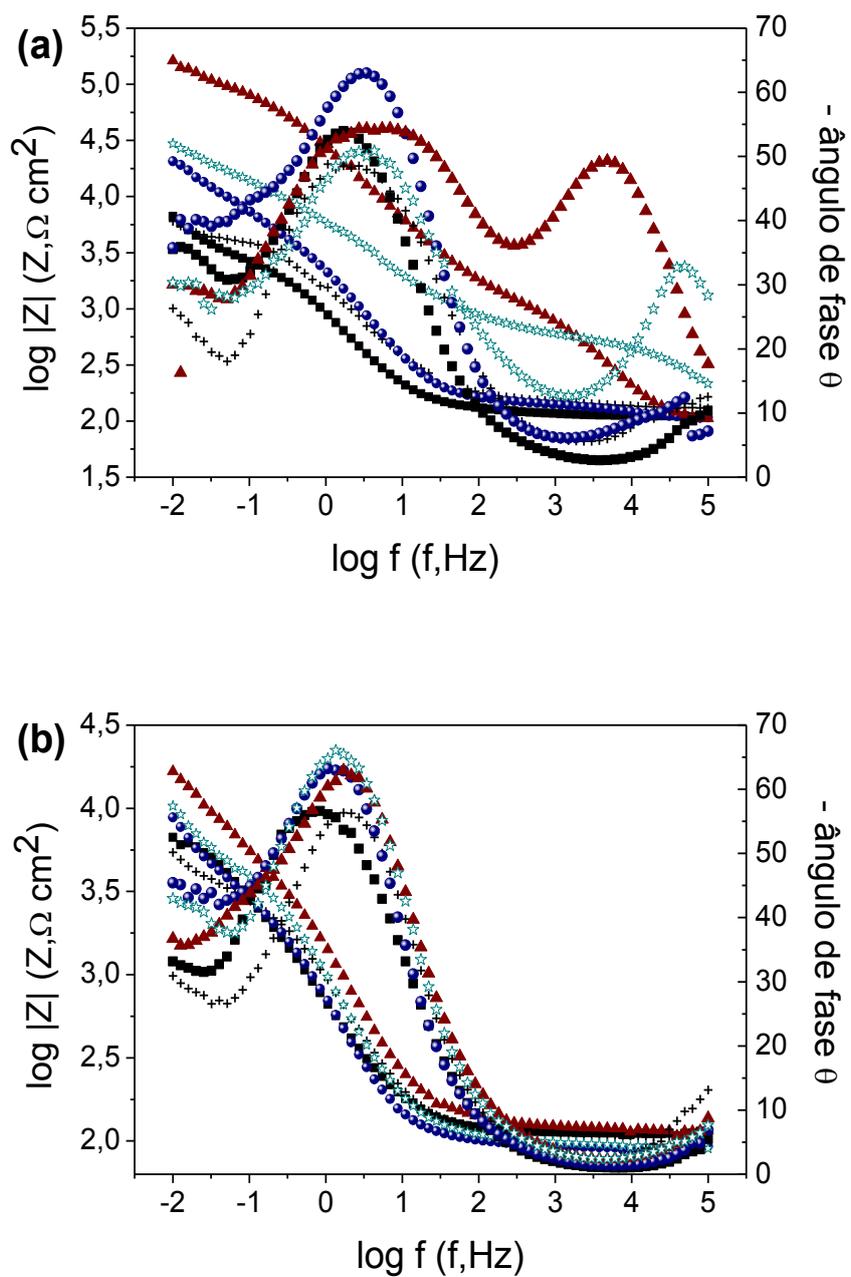


Figura 20: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida os filmes TEOS90(+), 1V90 (■), 2V90 (●), 3V90 (▲) e 4V90 (☆) após 48 h (a) e 7 dias (b) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl.

Após 24 h de exposição é observado nos diagramas de Bode das amostras 3V90 e 4V90 (Figura 19) uma constante de tempo na alta frequência (em torno de  $10^{3,5}$  Hz), com um

ângulo de fase de cerca de  $-63$  e  $-53^\circ$ , respectivamente, associada com a camada de silano [12,29,30,37]. Uma segunda constante de tempo centrada em 8,75 e 2,72 Hz é detectada para 3V90 e 4V90, respectivamente, e uma terceira constante de tempo aparece a partir de 32 mHz para ambos os filmes. A constante de tempo na média frequência tem sido associada à camada interfacial, composta por ligações Si-O-Metal e pelo óxido de alumínio [12,29,37], e a constante de tempo da baixa frequência ao processo de corrosão do substrato metálico [12,29,30,37]. Após 48 h o máximo valor do ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência diminui para  $-50$  e  $-35^\circ$ , para a liga revestida com 3V90 e 4V90, respectivamente, e desaparece após 7 dias de imersão, o que pode ser relacionado com a degradação do filme (Figura 20).

Para a amostra 2V90, após 24 h, as constantes de tempo em alta e média frequência estão sobrepostas, em torno de 15,8 Hz. Em baixa frequência (cerca de 51 mHz) aparece a constante de tempo relacionada com fenômenos de corrosão (Figura 19). Após 48 h ocorre um estreitamento da curva do ângulo de fase e a constante de tempo na alta frequência, não é mais detectada (Figura 20). Os filmes produzidos com as soluções contendo 1% VTMS (1V90) ou 4% TEOS (TEOS90) apresentam espectros de EIS semelhantes com apenas uma constante de tempo na média frequência, cujo máximo ângulo de fase atinge em torno de  $-50^\circ$  e um processo de relaxação em baixas frequências. A constante de tempo da alta frequência não é detectada, sugerindo que este filme não oferece boas propriedades barreira.

Espectros de FT-IR foram coletados da liga revestida com os filmes 3V90 e TEOS90 (Figura 21), a fim de analisar como a estrutura dos filmes produzidos afeta a proteção contra a corrosão. O espectro da amostra TEOS90 apresenta uma banda em  $1145\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento assimétrico Si-O da sílica [23,42,47,124-126]. E outras três bandas em 945, 790 e  $738\text{ cm}^{-1}$  relacionadas com os grupos Si-OH [23,125], estiramento simétrico de Si-O (Si-O-Si) [23] e Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> [127], respectivamente. De acordo com El-Nahhal *et al.* [128] a sílica seca entre 100 e 180 °C ainda contém uma elevada concentração de grupos hidroxila na superfície. Além disso, grupos etoxi residuais permanecem na superfície da sílica por causa da incompleta hidrólise [129]. O espectro da liga revestida com 3V90 apresenta um pico em  $1157\text{ cm}^{-1}$  acompanhado de um ombro, sendo atribuído ao estiramento assimétrico Si-O da sílica [23,42,47,124-126]. A banda em  $968\text{ cm}^{-1}$  foi associada ao estiramento Si-OH [23,125] enquanto a banda em  $778\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada ao estiramento simétrico da sílica [23].

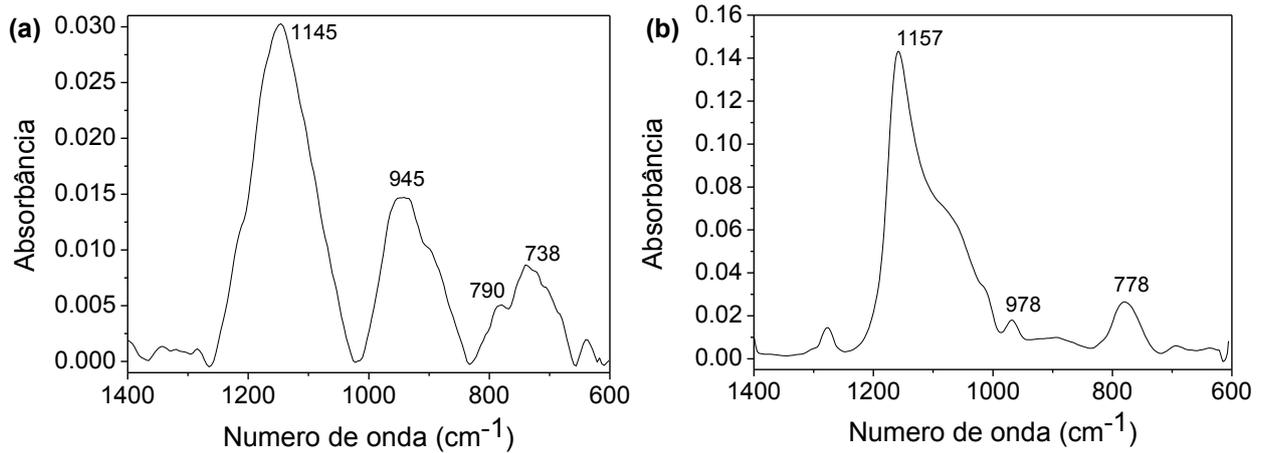


Figura 21: Espectros de FTIR-RA dos filmes TEOS90 (a) e 3V90 (b) depositados sobre a liga AA2024.

Apesar do melhor desempenho protetor da amostra 3V90 e das diferenças estruturais a morfologia da liga revestida com os filmes TEOS90 e 3V90 é semelhante (Figura 22). Para as duas amostras, a rugosidade do substrato polido e a presença de estruturas irregulares são observadas nas imagens de MEV. O espectro de EDX (não mostrados) destas estruturas irregulares revela que são constituídas de Al, Cu e Fe, sugerindo que são partículas intermetálicas.

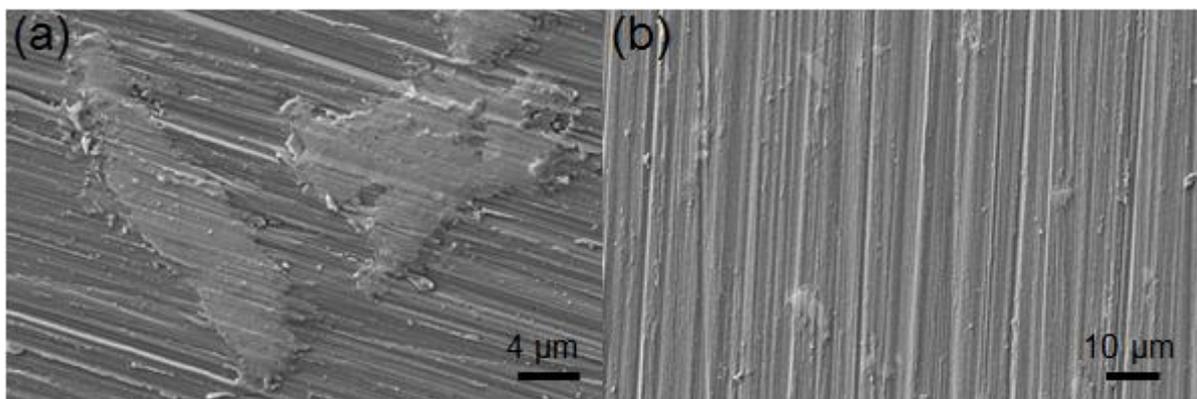


Figura 22: MEV dos filmes 3V90 (a) e TEOS90 (b) depositados sobre a liga AA2024.

Os maiores valores de módulo de impedância em todos os tempos de imersão estudados são alcançados com a liga revestida com 3V90. Outro ponto que deve ser ressaltado é o aumento da eficiência anticorrosiva dos filmes TEOS90, 1V90, 2V90 e 3V90 com o

aumento da concentração de VTMS. Os grupos vinil perturbam a integridade da superfície hidroxilada [38], ou seja, há um decréscimo de grupos SiOH superficiais na rede de sílica formada, por conseguinte, filmes mais hidrofóbicos foram obtidos levando a melhores propriedades barreira.

## **5.2 Comparação da razão VTMS / TEOS na solução de partida contendo 50% etanol**

O uso de soluções com elevada concentração de solvente orgânico ocasiona problemas ambientais e também eleva o custo envolvido na formulação dos revestimentos. Objetivando minimizar estes efeitos, foi avaliada a proteção anticorrosiva conferida por filmes de VTMS/TEOS produzidos a partir de soluções contendo 50% etanol e 46% água.

### **5.2.1 Caracterização espectroscópica por FT-IR**

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os espectros de infravermelho das soluções de partida para obtenção dos filmes com diferentes razões VTMS/TEOS e dos filmes depositados sobre a liga de alumínio AA2024. Os números de onda de cada banda observada nos espectros das soluções de partida e dos filmes utilizando razões distintas de VTMS/TEOS são apresentados na Tabela 6.

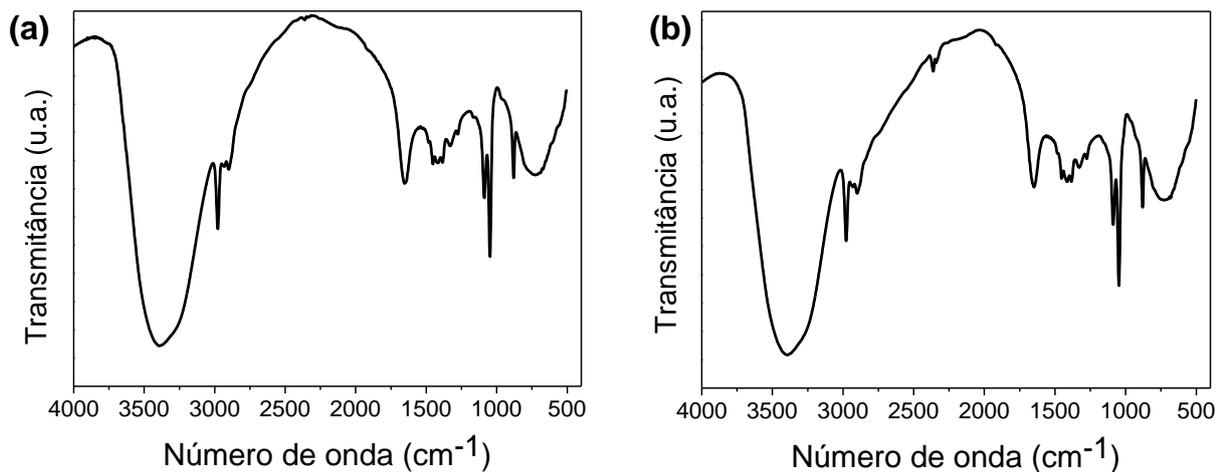


Figura 23: Espectros de FT-IR das soluções de partida 1V (a) e 3V (b) coletados após 72 h de hidrólise.

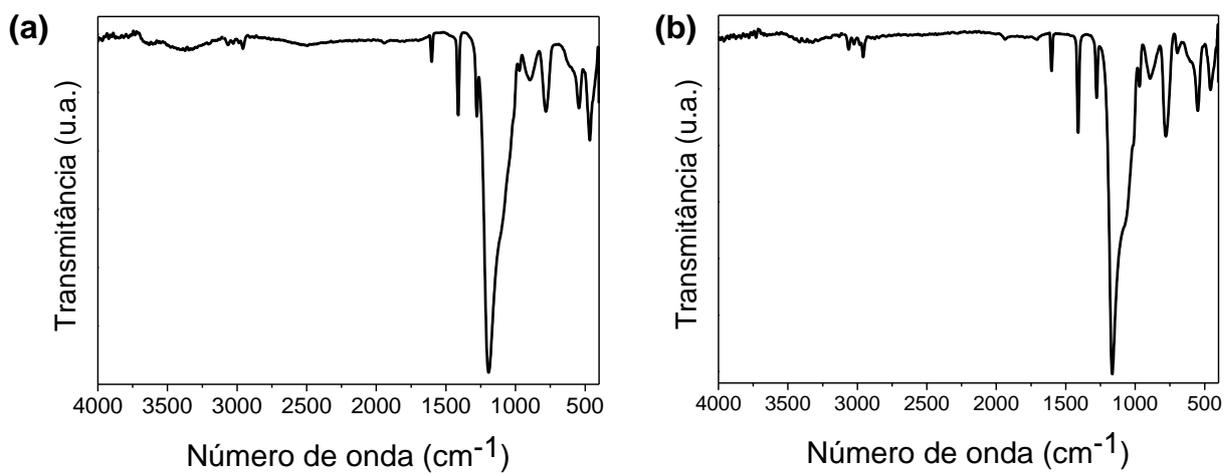


Figura 24: Espectros de FTIR-RA dos filmes 1V (a) e 4V (b) depositados sobre a liga AA2024.

Tabela 6: Posição ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição das bandas detectadas nos espectros de IR das soluções de partida (SP) após 72 h de hidrólise e dos filmes sobre a AA2024.

1V		2V		3V		4V		Atribuição	Refs
<i>filmes</i>	<i>SP</i>	<i>filmes</i>	<i>SP</i>	<i>filmes</i>	<i>SP</i>	<i>filmes</i>	<i>SP</i>		
	3394		3397		3395		3398	$\nu$ (OH)	42,123-126
3065		3070		3062		3062		$\nu(\text{CH}_2) \equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	23,130
	2977		2978		2977		2978	$\nu_{\text{as}}$ (C-H) $\text{CH}_3$ terminal	23,130
2954		2961		2956		2956		$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{CH}_2$ ) $\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	23
	2931		2932		2932		2935	$\nu_{\text{as}}$ (C-H) $-\text{CH}_2-\text{R}$	23,130
	2899		2899		2899		2899	$\nu_{\text{s}}$ (C-H) de $\text{CH}_3$ terminal	23,130
			2337		2339		2335	combinação $\nu_{\text{as}}$ ( $\text{CH}_2$ ) + $\delta$ ( $\text{CH}_2$ ) no plano	23
1602		1602		1602		1602		$\nu$ (C=C)	48,130
	1649		1656		1647		1657	$\text{H}_2\text{O}$ def	126
	1484		1483		1484		1486	$\delta_{\text{as}}$ ( $\text{CH}_3$ )	130
	1454		1449		1452		1454	$\delta_{\text{as}}$ ( $\text{CH}_2$ )	130
1412	1417	1412	1412	1410	1414	1412	1415	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ ) $\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	23,126,130
	1382		1384		1383		1383	$\delta_{\text{s}}$ ( $\text{CH}_3$ )	130
	1330		1328		1328		1327	$2\nu_{\text{as}}$ ( $\text{CH}_2$ ) + $\delta$ ( $\text{CH}_2$ ) no plano	23
1278	1274	1278	1277	1276	1276	1278	1273	$\delta$ (C-H)	23,47
1194		1191		1171		1168		$\nu_{\text{as}}$ (Si-O-Si)	42,124-126
	1088		1088		1088		1088	$\nu$ (C-O) / $\nu_{\text{as}}$ (Si-O-Si)	130
1087		1082		1066		1064		$\nu_{\text{as}}$ (Si-O-Si)	35,124-126
	1047		1046		1046		1046	$\nu$ (C-O) / $\nu_{\text{as}}$ (Si-O-Si)	130
	940		942		940		940	$\nu$ (Si-O)H	42,124,126
970		974		969		967		$\nu$ (Si-O)H	23,126
897		899		897		894		Si-O-Al	
	881		883		879		879	$-\text{CH}_3$ modo <i>rocking</i>	63
781		783		778		782		$\nu_{\text{s}}$ (Si-O-Si) $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$	23
546		545		548		550		$\delta$ anel siloxano	23
466		468		461		459		$\delta$ (O-Si-O)	23,124-126

Os espectros das soluções de partida 1V e 3V (Figura 23) mostram uma intensa e ampla banda centrada em torno de  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , a qual tem sido atribuída a vibrações dos grupos O-H [23,42,123-126] de etanol, água e silanol. A interpretação desta região não é inequívoca, uma vez que pode ocorrer a sobreposição de bandas nesta região do espectro. Os grupos

silanóis isolados aparecem em torno de  $3750\text{ cm}^{-1}$  [124,125], os grupos silanóis vicinais e geminais são detectados em  $3800\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  [125] e grupos silanóis ligados à água molecular aparecem próximo de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . A banda na região de  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  para os filmes sobre a liga de alumínio (Figura 24) praticamente desaparece em relação às bandas dos banhos sol-gel, provavelmente, devido ao processo de condensação e a evaporação do etanol e da água durante a cura dos filmes.

Os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H do etanol, dos grupos etóxi, metóxi e vinil do TEOS e VTMS aparecem na região de  $3065\text{ a }2889\text{ cm}^{-1}$  [23,130]. As bandas em  $1484, 1454, 1382\text{ e }1330\text{ cm}^{-1}$  têm sido associadas à deformação e combinação das espécies CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (Tabela 6). Por outro lado, os espectros de IR das soluções de partida apresentam bandas em  $1088, 1047\text{ e }880\text{ cm}^{-1}$ , que têm sido associadas ao estiramento assimétrico C-C-O [130], estiramento C-O [130], modo *rocking* (balanço) do grupo metila [131], respectivamente. As bandas intensas e estreitas em  $1047\text{ e }1088\text{ cm}^{-1}$  também podem conter contribuições do estiramento assimétrico Si-O [23,42,47,124-126] de Si-O-Si resultante do processo de condensação. A solução de partida contém maior concentração de etanol em comparação com a concentração de TEOS e VTMS. O desaparecimento das bandas em  $2977, 2931\text{ e }2899\text{ cm}^{-1}$  e na região entre  $1649\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  nos espectro dos filmes depositados sobre a AA2024 é, possivelmente, devido à redução de ligações C-H, pois no processo de cura ocorre a evaporação do etanol.

Nos espectros dos filmes (Figura 24) pode-se observar uma banda em  $1602\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento C=C dos grupos vinil [47,48,,130] e uma forte banda centrada em  $1191\text{ cm}^{-1}$  para os filmes 1V e em  $1168\text{ cm}^{-1}$  para os filmes 4V, que tem sido atribuída ao estiramento assimétrico de Si-O-Si [42,47,124-126], sendo acompanhada por um ombro largo ( $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ). Alguns autores [42,124] têm deconvoluído esta parte do espectro de IR e relataram que é composta pelo modo óptico longitudinal e transversal dos estiramentos assimétricos Si-O de anéis de sílica de diferentes tamanhos. As bandas em  $781\text{ cm}^{-1}$  e  $970\text{ cm}^{-1}$  (Figura 24) tem sido relacionada ao estiramento simétrico de Si-O-Si e ao estiramento Si-O dos grupos silanóis residuais da rede de sílica [123,126], respectivamente. A banda em  $897\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada a vibração Si-O-Al. Finalmente, as bandas de absorção em  $544\text{ cm}^{-1}$  e  $466\text{ cm}^{-1}$  têm sido atribuídas à deformação do anel siloxano contendo quatro silícios [23] e ao modo *rocking* de Si-O-Si [23,124-126], respectivamente.

Para os espectros das soluções de partida o pequeno pico centrado a  $940\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento Si-O dos grupos silanóis [42,124,126]. Deve-se ressaltar que ocorre um deslocamento do número de onda do estiramento característico de Si-O-H entre os espectros das soluções de partida e dos filmes. O deslocamento para menor frequência do estiramento Si-OH, provavelmente ocorre devido ao enfraquecimento das ligações Si-OH. Isto pode ser resultado das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos silanóis e etanol, e entre os próprios grupos silanóis.

Nos espectros das soluções de partida as bandas características de sílica a  $550$  e  $460\text{ cm}^{-1}$  não foram detectadas. Durante o período de armazenamento das soluções de partida os processos de hidrólise e de condensação realizam-se simultaneamente. A ausência das bandas mencionadas acima indica que o processo de condensação está na fase inicial. O equilíbrio entre estes processos, com a geração da concentração máxima de grupos Si-OH foi atingido após 72 h de armazenamento [32].

É possível observar uma mudança do estiramento assimétrico de Si-O (Si-O-Si) em torno de  $1190\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda com o aumento da concentração de VTMS nos espectros dos filmes. Este deslocamento tem sido relacionado com uma estrutura mais porosa com maiores ângulos Si-O-Si e comprimentos de ligações Si-O [42,124]. Segundo Fidalgo *et al.* [42] para acomodar os volumosos grupos hidrofóbicos ocorrem alterações estruturais na rede de sílica, que envolvem a conversão parcial de estrutura cíclicas contendo quatro átomos de Si para estruturas cíclicas contendo seis átomos de Si. Desse modo, estruturas mais porosas e com maior diâmetro médio de poro são formadas. Comportamento semelhante ocorre com a banda em torno a  $460\text{ cm}^{-1}$ .

### **5.2.2 Análise de superfície**

Nas imagens de MEV mostradas na Figura 25 percebe-se uma mudança de morfologia e rugosidade para amostras de AA2024 revestidas com diferentes razões de VTMS/TEOS. As ranhuras produzidas pelo polimento mecânico, ao qual a liga foi submetida antes da imersão nos banhos, são visíveis em todas as imagens. No entanto, estas ranhuras parecem ser suavizadas com o aumento da concentração de VTMS, assim, é possível supor que os filmes

formados a partir de razões mais elevadas de VTMS/TEOS (3V e 4V) recubram melhor o substrato. Esta hipótese é suportada pelo aumento da concentração de Si observada nos espectros de EDX obtidos para a liga revestida com os filme 3V (Figura 25f) em comparação a revestida com 2V (Figura 25e).

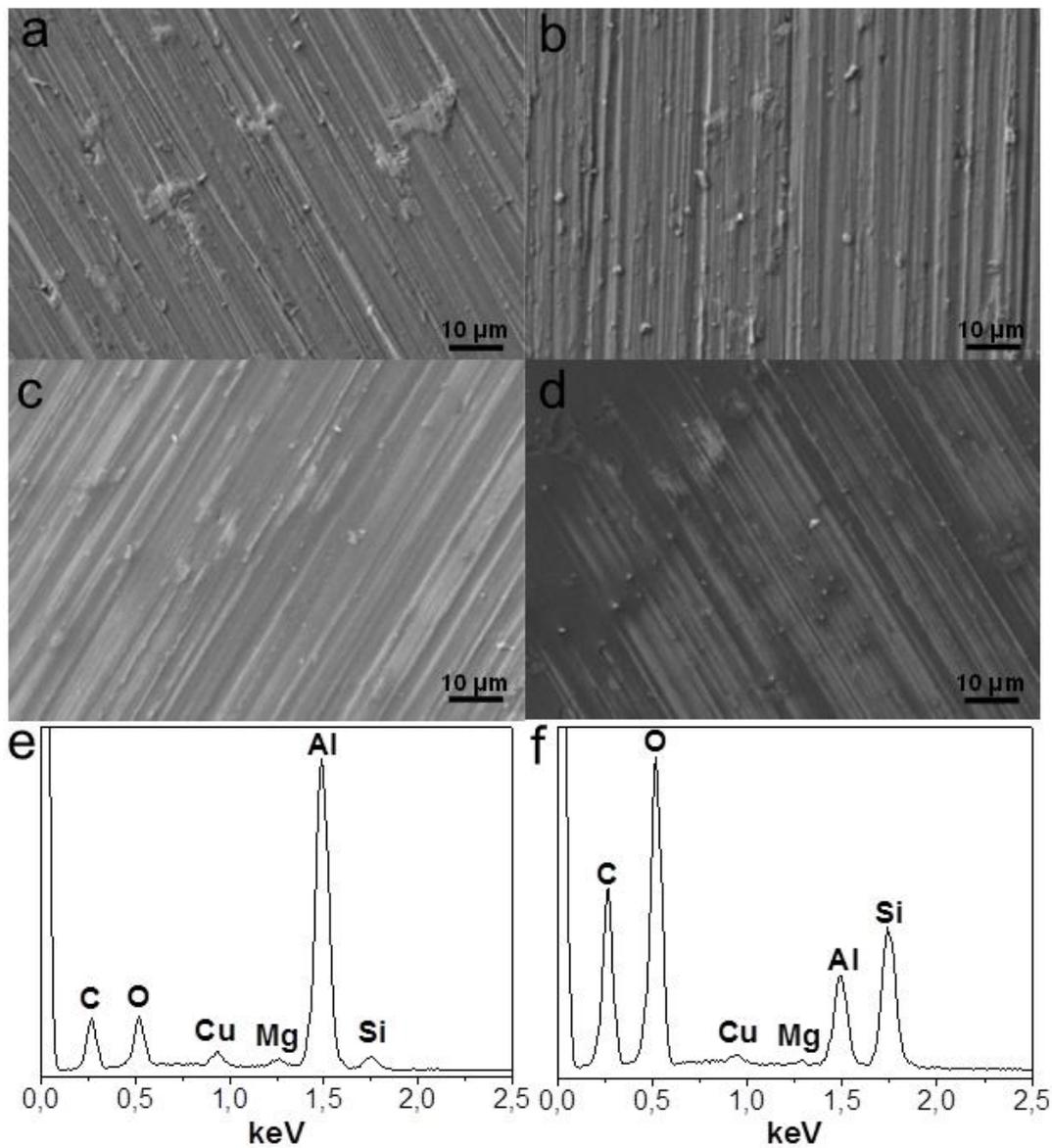


Figura 25: MEV dos filmes 1V (a), 2V (b), 3V (c) e 4V (d) e espectro geral de EDX dos filmes 2V (e) e 3V (f) depositados sobre a liga AA2024.

Os resultados de EDX revelam que os revestimentos produzidos nas diferentes razões VTMS/TEOS não recobrem completamente a superfície metálica, visto que alumínio é detectado. A liga AA2024 tem uma microestrutura heterogênea, composta por intermetálicos

tais como  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{Al-Cu-Fe-Mn-Cu}$  [2,5] e é esperado que estas partículas ricas em cobre dificultem a deposição uniforme de filmes de silano sobre a superfície da liga.

A espessura dos revestimentos medida usando um perfilômetro varia de acordo com a concentração de VTMS. Os valores obtidos foram  $137,6 \pm 22$ ,  $156,4 \pm 17$ ,  $193,8 \pm 15$ ,  $196 \pm 14$  para liga de alumínio revestida com 1V, 2V, 3V, 4V, respectivamente.

### 5.2.3 Análise eletroquímica

O desempenho dos filmes com diferentes razões de TEOS e VTMS na proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024, ao longo do tempo de imersão, foi investigado com EIS. As Figuras 26 e 27 apresentam os diagramas de Bode da AA2024-T3 revestida com 1V, 2V, 3V e 4V após 24 h, 72 h, 168 h (7 dias) e 360 h (15 dias) de imersão solução aquosa de cloreto.

Na Figura 26a podem ser observadas, após 24 h de imersão, no mínimo duas constantes de tempo para a liga revestida com 3V e 4V. O processo de relaxação na alta frequência em torno de 9,7 kHz tem sido associado ao filme de silano, enquanto que o na média frequência, cerca de 1,3 Hz, foi relacionado com a camada interfacial, formada pelas ligações silano/metálico e pelo filme de óxido [12,30,37]. Depois de 48 h é claramente visível no diagrama de Bode (dados não apresentados aqui) uma terceira constante de tempo em baixas frequências (a partir de 32,2 mHz), devido ao desenvolvimento de corrosão. Após 24 horas de exposição em cloreto pode-se observar três constantes de tempo para a liga revestida com 2V. O processo de relaxação na média frequência para esta amostra tem o máximo ângulo de fase deslocado para frequências mais elevadas (cerca de 35 Hz), em comparação com amostras 3V e 4V e o processo de corrosão foi detectado a partir de 50 mHz. O diagrama de Bode da amostra 1V, após 24 h, apresenta dois processos de relaxação, o primeiro com máximo em torno de 35 Hz, devido à camada intermediária e o segundo, a partir de 50 mHz, o qual pode ser relacionado com fenômenos de corrosão. Neste caso, a constante de tempo na alta frequência não foi detectada. A partir deste resultado pode-se propor que a superfície do filme 1V é mais hidrofílica, não atuando como uma barreira física e assim o acesso do eletrólito é facilitado. No entanto, a camada intermediária retarda a degradação da amostra, uma vez que

o módulo de impedância na baixa frequência de 1V é próximo ao da liga submetida aos tratamentos com 2V e 4V.

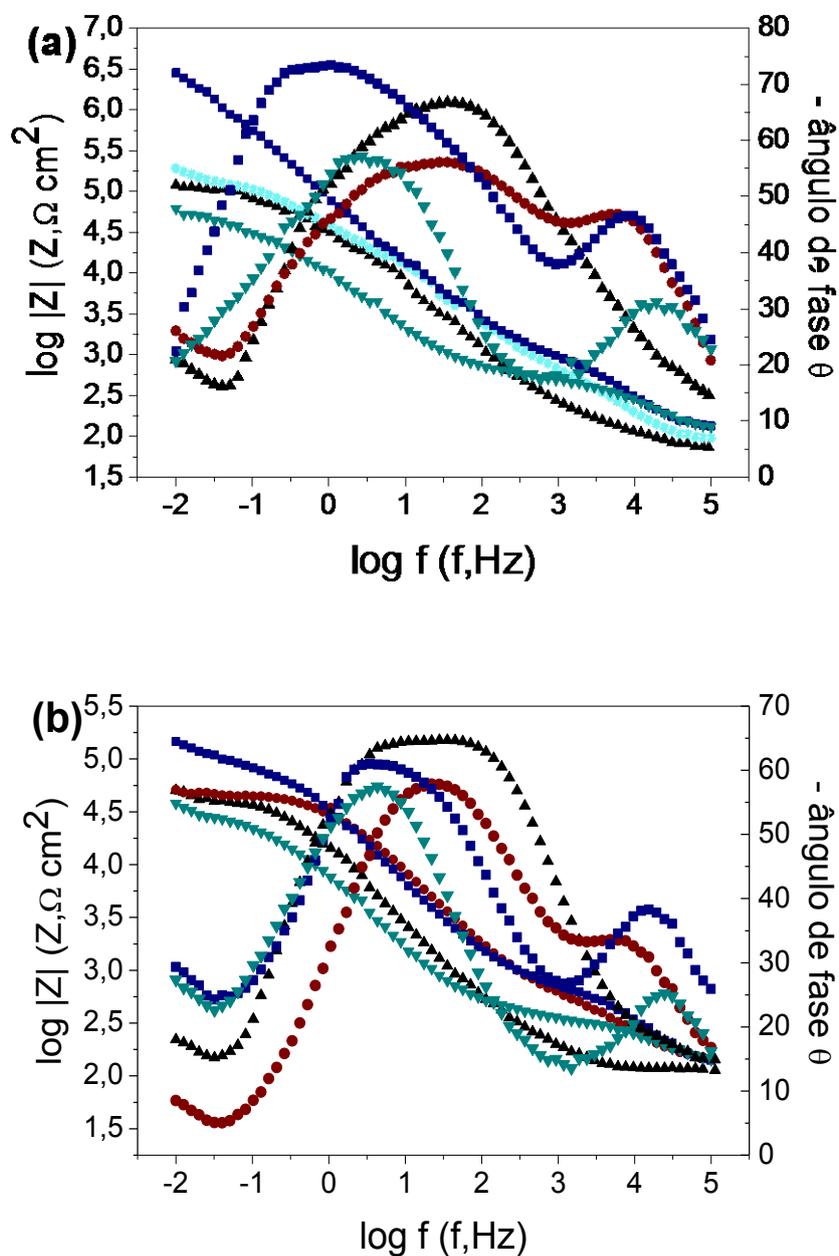


Figura 26: Diagramas de Bode da AA2024 revestida com os filmes 1V ( $\blacktriangle$ ), 2V ( $\bullet$ ), 3V ( $\blacksquare$ ) e 4V ( $\blacktriangledown$ ) após 24 h (a) e 72 h (b) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

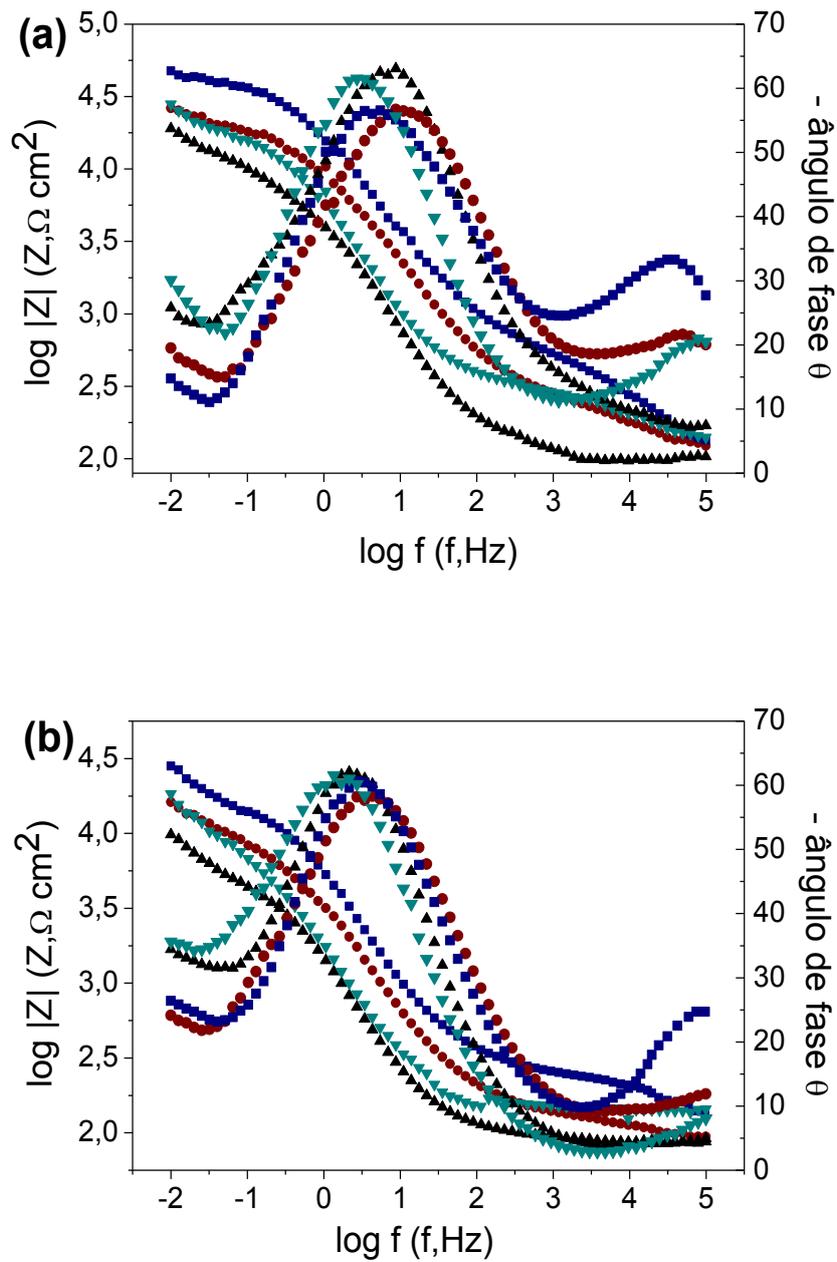


Figura 27: Diagramas de Bode da AA2024 revestida com os filmes 1V (▲), 2V (●), 3V (■) e 4V (▼) após 7 dias (a) e 15 dias (b) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{NaCl}$ .

Os ângulos de fase do processo de relaxação em alta frequência atingem valores máximos de  $-31,6$ ,  $-44,8$  e  $-32,8$  ° após 48 h de imersão e de  $-21,2$ ,  $-32,9$  e  $-20,9$ ° após 7 dias de imersão para 4V, 3V e 2V, respectivamente. Os máximos valores de ângulo de fase em alta frequência diminuem durante o tempo de exposição para todos os filmes, no entanto, este decréscimo é menos pronunciado para a amostra 3V. Após 15 dias a constante de tempo na

alta frequência desaparece para as amostras 2V e 4V, indicando a degradação do revestimento.

A variação da resistência a 10 mHz ( $R_{10\text{mHz}}$ ), que é a menor frequência medida experimentalmente, com o tempo de imersão é mostrada na Figura 28. Este parâmetro tem sido utilizado em alguns trabalhos [36,132] para avaliar a proteção contra a corrosão de filmes. A tendência para todas as amostras foi a diminuição da resistência a 10 mHz, sugerindo a degradação do revestimento e, conseqüentemente, aumento da corrosão da AA2024. A liga revestida com 3V apresenta valores de  $R_{10\text{mHz}}$  de 4,31 e 3,42  $\text{M}\Omega \text{cm}^2$  após 1 h e 24 h, respectivamente, enquanto que para as amostras 1V, 2V e 4V após 1 h de imersão  $R_{10\text{mHz}}$  assume valores de 415,3, 509,4 e 162,9  $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ , respectivamente. Após 48 h ocorre uma queda acentuada do módulo total de impedância para a amostra 3V, devido à penetração de eletrólito através dos poros e oxidação de superfície metálica. No entanto, os valores obtidos para os filmes de 3V permanecem mais elevados em todos os tempos de imersão, comparativamente aos das amostras 4V, 2V e 1V, evidenciando o desempenho superior deste revestimento.

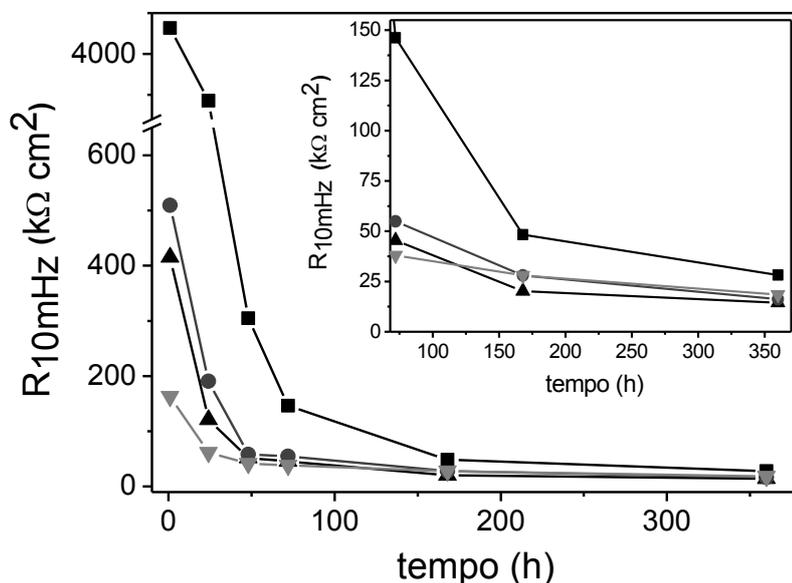


Figura 28: Valores de resistência a 10 mHz para a liga AA2024 revestida com os filmes 1V ( $\Delta$ ), 2V ( $\bullet$ ), 3V ( $\blacksquare$ ) e 4V ( $\blacktriangledown$ ) imersa em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Os dados experimentais obtidos para os revestimentos VTMS/TEOS após 72 h de imersão foram ajustados usando o circuito equivalente  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF} R_{MF}W)])$ , no qual  $R_s$  representa a resistência entre a placa de AA2024 revestida e o eletrodo de referência,  $R_{AF}$  e  $CPE_{AF}$  a resistência e a capacitância do filme de sol-gel, e  $R_{MF}$  e  $CPE_{MF}$  a resistência e a capacitância da camada interfacial, respectivamente e  $W$  representa a impedância de Warburg relacionada com processos de difusão [37]. O processo de relaxação da alta frequência, como mencionado anteriormente, não foi detectado na amostra 1V, assim, o ajuste foi desenvolvido com apenas duas constante de tempo, i. e.,  $CPE_{MF}$  em paralelo com  $R_{MF}$  e  $W$ . O elemento constante de fase (CPE) foi utilizado em substituição da capacitância, devido ao desvio em relação ao capacitor ideal, cujo máximo valor de ângulo de fase é  $-90^\circ$ . A impedância de CPE é atribuída à heterogeneidade da superfície, rugosidade e porosidade do eletrodo e a distribuição de corrente e de potencial, a qual por sua vez está relacionada com a geometria do eletrodo [133]. Os valores obtidos com o circuito equivalente são mostrados na Tabela 7. O erro da simulação foi inferior a 10% para todos os espectros.

Tabela 7: Parâmetros dos filmes de sílica com diferentes razões de TEOS/VTMS, depois de 72 h de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl, obtidos a partir da simulação do espectro de EIS com o circuito equivalente descritos acima.

	1V	2V	3V	4V
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	87,0	115,1	90,2	77,2
$R_{AF} (\Omega \text{ cm}^2)$		745,5	786,9	359,6
$CPE_{AF} (\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1})$		2,03	0,94	7,46
$n_{HF}$		0,70	0,73	0,56
$R_{MF} (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	44,2	46,75	84,7	25,70
$CPE_{MF} (\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1})$	15,11	2,80	4,85	21,70
$n_{MF}$	0,75	0,78	0,73	0,79
$W (\text{k}\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{1/2} \text{ n}^{1/2})$	2,61	2,30	21,17	2,24

Uma maior resistência e menores valores de capacitância em alta frequência e em média frequência foram obtidas na simulação para a amostra 3V, demonstrando a melhor proteção deste revestimento.

Os resultados de EIS evidenciam a melhoria do desempenho anticorrosivo com o aumento da concentração de VTMS segundo a ordem 1V, 2V e 3V, comportamento idêntico ao observado com os filmes produzidos a partir de soluções contendo 90% etanol. Quando uma grande quantidade de água penetra na rede de sílica a ligação Al-O-Si é hidrolisada,

sendo formados os grupos hidrofílicos AlOH e SiOH [12]. Deste modo, a hidrofobicidade da camada externa é primordial para diminuir a entrada de eletrólito e manter a adesão entre a superfície do metal e silano. Assim, os melhores resultados obtidos para 3V são justificados. Estes resultados são semelhantes aos descritos por Liu *et al.* [134], eles constaram que os revestimentos produzidos por mistura (v/v) de até 20% de TEOS com os silanos: VTMS, 3-[(metacriloxi)propil]trimetoxisilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano apresentam melhores propriedades anticorrosivas, do que os que são produzidos sem o TEOS. No entanto, um excesso de TEOS (25-30%), deteriora a proteção anticorrosiva [134]. Os autores não explicaram o motivo deste comportamento.

O desempenho inferior da AA2024 revestida com 4V em relação as amostras 3V e 2V pode ser relacionado com o deslocamento para menores número de onda da banda associada ao estiramento Si-O (em torno de  $1190\text{ cm}^{-1}$ ) observado nos espectros IR com o aumento da proporção de VTMS. Este deslocamento foi atribuído à formação de uma estrutura de sílica mais porosa, a qual não se comporta como uma eficiente barreira, resultando em uma menor resistência na alta frequência ( $359,6\ \Omega\ \text{cm}^2$ ) para a AA2024 revestida com 4V, após 72 h, em relação à revestida com 2V ( $745,6\ \Omega\ \text{cm}^2$ ). Além disso, a facilidade de acesso do eletrólito através dos poros reduz a resistência da camada intermediária, e também a impedância de Warburg da amostra 4V, quando comparada com a liga revestida com uma concentração mais baixa de VTMS como 2V. Nessa condição, a porosidade tem maior influência que a hidrofobicidade fornecida pelos grupos vinil.

A fim de se obter um filme com boas propriedades barreira é necessário um efeito sinérgico entre o grau de hidrofobicidade e a porosidade, que crescem com o aumento da proporção VTMS no filme. O equilíbrio entre a hidrofobicidade e porosidade foi obtida com uma razão de VTMS/TEOS igual a 3/1.

### 5.3 Comparação das soluções de partida contendo 90% ou 50% etanol

Tanto para as soluções de partida contendo 90% de etanol quanto para as contendo 50% de etanol a razão de VTMS/TEOS mais eficaz foi 3% VTMS e 1% TEOS. Comparando os espectros de EIS (Figura 1 e 2 com 26 e 27) nota-se que os filmes produzidos a partir de soluções com 50% de etanol (3V) propiciaram uma maior proteção contra a corrosão.

Curvas de polarização foram realizadas após a imersão por 24 h dos filmes 3V e 3V90 (Figura 29). Menores valores de corrente catódica e anódica foram detectados para a liga revestida com 3V em relação à liga revestida com 3V90. Para a amostra 3V ocorre um deslocamento do potencial de corrosão e do potencial de rompimento do filme passivo para valores mais positivos, evidenciando o caráter mais protetor deste filme. Estes resultados concordam plenamente com as análises de EIS. Desta forma, a partir desta parte da tese a concentração de etanol foi fixada em 50%.

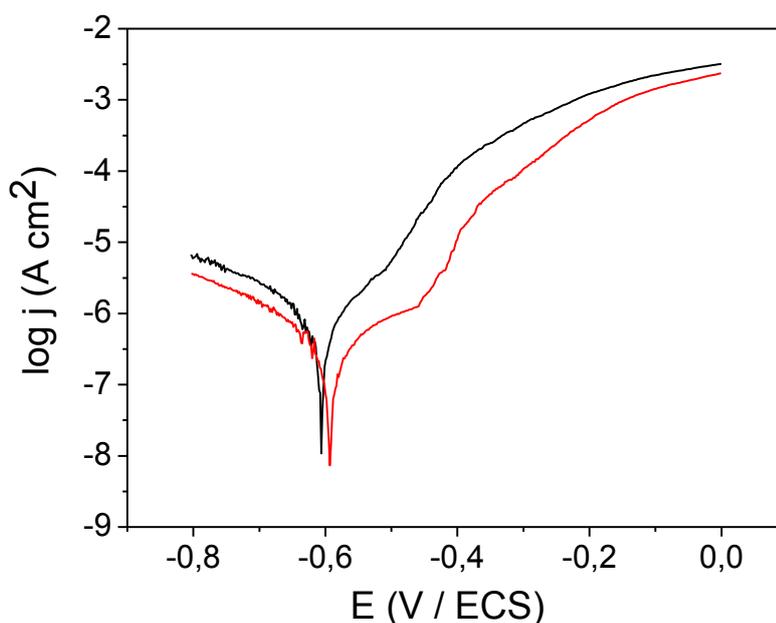


Figura 29: Curvas de polarização da liga revestida com 3V (—) e 3V90 (—) após 24 h de imersão em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

## **5.4 Avaliação da incorporação de EDTPO na matriz VTMS/TEOS obtida a partir da solução de partida contendo 50% etanol**

Com a incorporação dos ácidos fosfônicos foi observada uma significativa melhoria das propriedades anticorrosivas de filmes de TEOS, sendo que o EDTPO mostrou-se mais eficiente frente ao ATMP [11,32]. Desta forma, o efeito da adição de EDTPO à matriz sol-gel VTMS/TEOS, especificamente a 3V, foi investigado. Duas concentrações de EDTPO  $3,75 \times 10^{-4}$  e  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foram incorporadas, sendo que estes filmes foram denominados 3VE4 e 3VE5.

### **5.4.1 Análise eletroquímica e de superfície**

Na Figura 30 são apresentados os espectros de EIS da AA2024 revestida com filmes de 3V com incorporação de diferentes quantidades de EDTPO. Os diagramas de Bode da liga revestida com 3VE4 e 3VE5 e imersa durante 24 h em solução de cloreto são caracterizados pela presença de duas constantes de tempo centradas em 4 e 10 kHz e em 165 e 103 mHz, respectivamente. Altos valores de módulo de impedância, acima de  $10^{6,3}$ , foram detectados na baixa frequência. Depois de 24 h os máximos ângulos de fase na alta frequência são  $-46,6$ ,  $-75,3$  e  $-76,2$  ° e diminuem para  $-32,9$ ,  $-70,7$  e  $-61,5$  °, depois de 7 dias para as amostras 3V, 3VE5 e 3VE4, respectivamente. Um significativo aumento no ângulo de fase da alta frequência foi alcançado com os sistemas dopados, denotando um caráter mais protetor destes filmes.

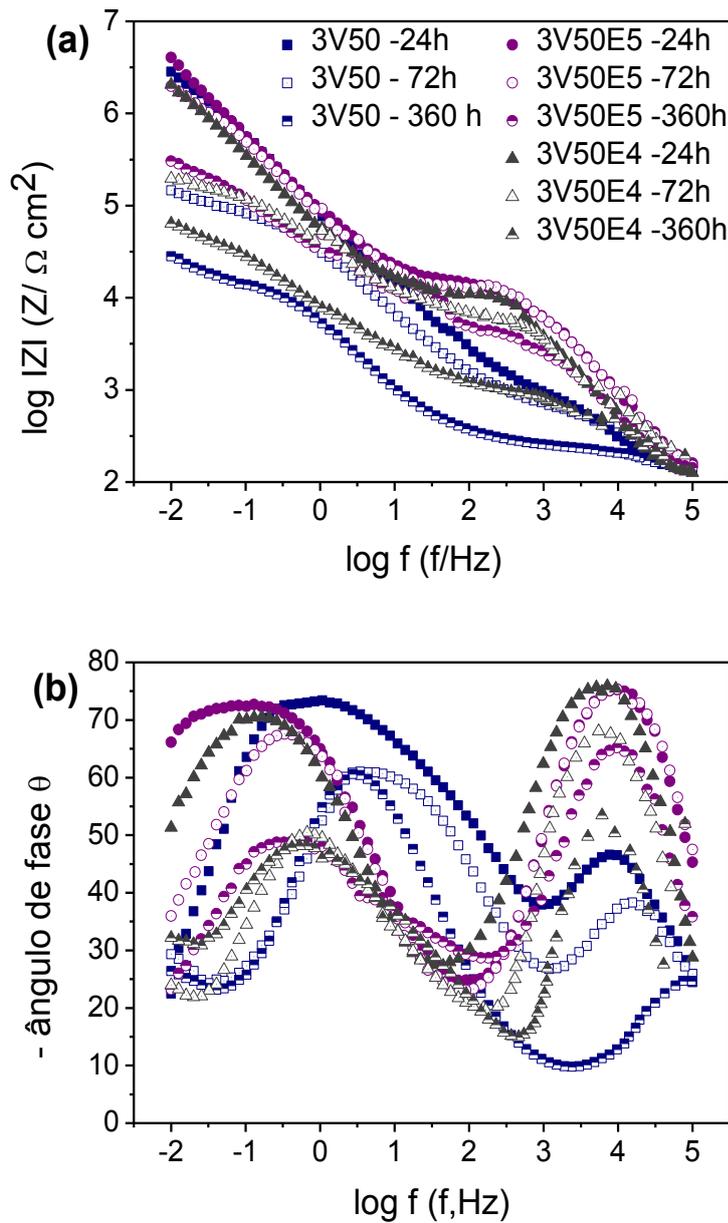


Figura 30: Diagramas de Bode para a liga revestida com os filmes 3V, 3VE5 e 3VE4 após 24 h, 72 h e 360 h (15 dias) de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Em prolongados tempos de imersão a liga AA2024 revestida com 3VE5 permanece exibindo apenas duas constantes de tempo no espectro de EIS. Além disso, este revestimento apresenta, após 15 dias de imersão, um valor de impedância total próximo ao obtido para o revestimento não dopado após 48 h.

Deve-se ressaltar que para a liga revestida com 3VE4 a terceira constante de tempo, associada ao processo de corrosão, inicia no mesmo tempo de imersão (48 h) que para o sistema sem EDTPO, 3V. No entanto, este processo de relaxação para a amostra 3VE4, em todos os tempos de imersão, tem início em uma frequência inferior comparativamente com a liga revestida com 3V. Após 48 horas a frequência inicial da terceira constante de tempo é 20,1 e 32,2 mHz para as amostras 3VE4 e 3V, respectivamente e, após 7 dias passa para 25,4 e 65,4 mHz para a liga revestida com 3VE4 e 3V, respectivamente. A liga revestida com o filme 3VE4 também apresenta maiores valores de módulo total de impedância, evidenciando a proteção conferida por este revestimento.

Após 1 h de exposição em solução de NaCl o ângulo de fase associado com o processo da camada intermediária exibe valores máximos de  $-75,1$  e  $-70,6^\circ$  diminuindo para  $-67,6$  e  $-51,0^\circ$  depois de 72 h para as amostras 3VE5 e 3VE4, respectivamente. Além disso, os valores de módulo total de impedância para a amostra 3VE4 são, aproximadamente, uma ordem de grandeza mais baixos do que os obtidos para 3VE5. Estas características revelam o desempenho inferior da liga revestida com 3VE4 frente ao filme 3VE5.

Nas imagens de MEV dos filmes 3VE5 (Figura 31a) as ranhuras resultantes do polimento do substrato metálico não são visíveis, sendo que o espectro geral de EDX (Figura 31c) apresenta um intenso pico de Si e um pico muito pequeno de Al, o que indica que este revestimento recobre quase que completamente a superfície da liga. Por outro lado, nas imagens de MEV da amostra 3VE4 (Figura 31b) pode-se perceber a rugosidade da superfície metálica e zonas com aglomerações. O espectro de EDX destas aglomerações (Figura 31d) mostra Si, O e C, indicando que se trata de acumulações de sílica. Estas aglomerações podem resultar em defeitos na superfície, os quais se tornam sítios preferenciais para o acesso do eletrólito. A concentração elevada de carbono é devido à deposição de carbono na superfície do revestimento antes da análise de MEV/EDX.

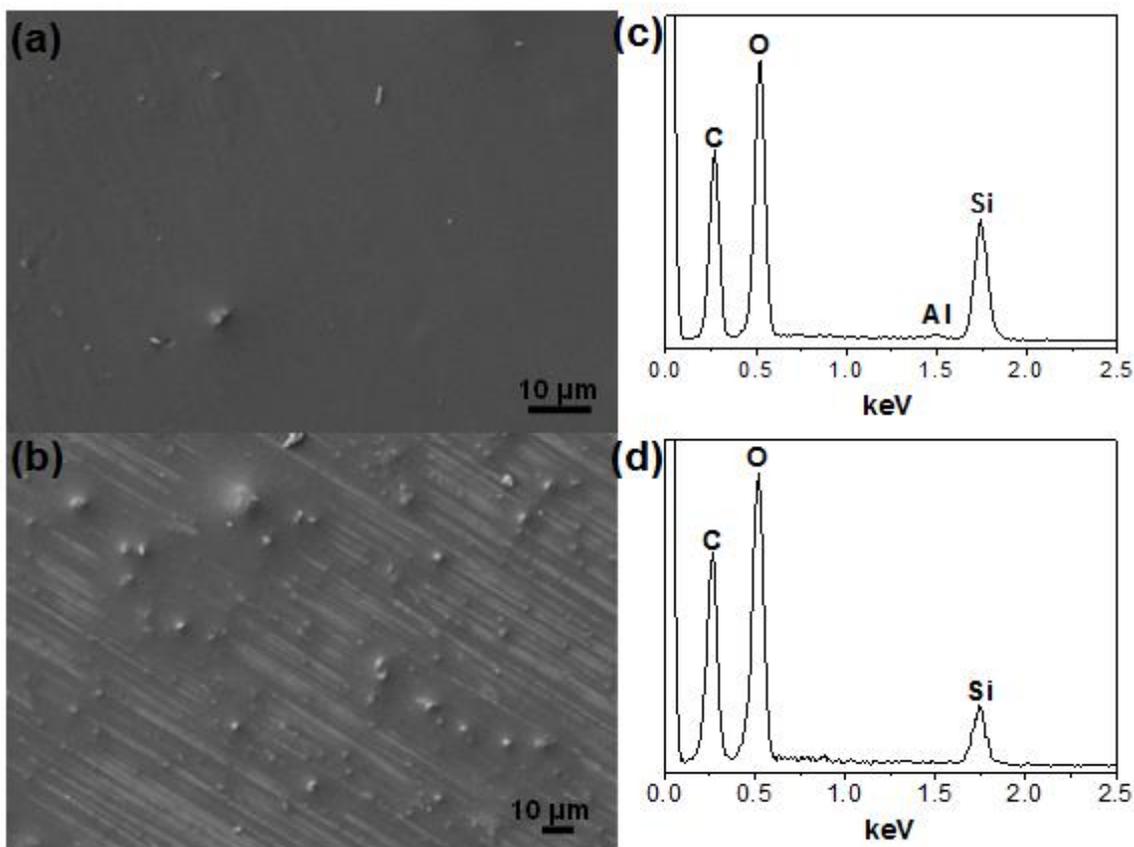


Figura 31: MEV da liga AA2024 revestida com 3VE5 (a) e 3VE4 (b) e EDX do filme 3VE5 (c) e dos aglomerados do filme 3VE4 (d).

A simulação dos dados experimentais foi desenvolvida utilizando circuito equivalente (CE)  $R_s (CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}R_{MF})])$  para 3VE5 amostras em todos os tempos de imersão e para as amostras de 3V e 3VE4 durante as fases iniciais (1 h e 24 h). Após 48 h os espectros de EIS da liga revestida com 3V e 3VE4 foram simulados com o CE  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}R_{MF}W)])$ . As definições de  $R_s$ ,  $R_{AF}$ ,  $CPE_{AF}$ ,  $R_{MF}$ ,  $CPE_{MF}$  e  $W$  são análogas às descritas na sessão 5.2.3. Com o intuito de avaliar a influência da concentração EDTPO sobre as propriedades protetoras a evolução temporal dos parâmetros obtidos a partir dos circuitos equivalentes para os sistemas revestidos é apresentada nas Figuras 32 e 33.

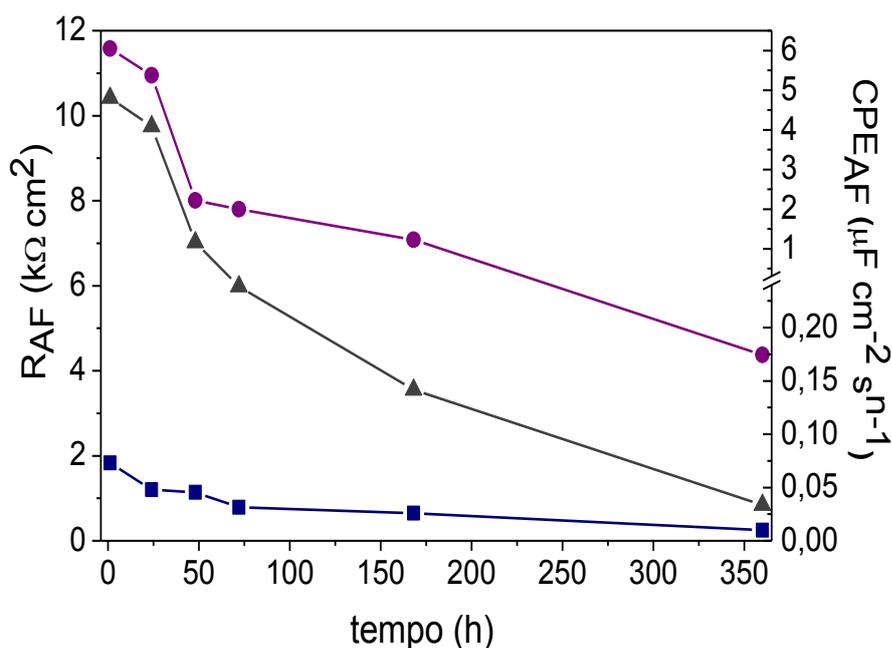


Figura 32: Evolução da resistência (símbolos preenchidos) e capacitância (símbolos abertos) na alta frequência dos filmes 3V (■), 3VE5 (●) e 3VE4 (▲) para diferentes tempos de imersão.

É possível constatar que maiores valores de resistência na alta frequência ( $R_{AF}$ ) foram obtidos para os dois sistemas contendo EDTPO em comparação a amostra 3V.  $R_{AF}$  tem sido relacionada com a resistência do eletrólito no interior dos poros do filme [29,37] e o seu decréscimo indica um aumento do número de poros e canais através dos quais o eletrólito atinge a camada interfacial. Ao longo do tempo de imersão foi observada uma diminuição deste parâmetro para a liga revestida com os três filmes, indicando a deterioração do revestimento. Para as amostras 3V o valor de  $R_{AF}$  após 1 h de exposição em solução contendo íons cloreto é  $1834 \Omega \text{ cm}^2$  diminuindo para  $651,1 \Omega \text{ cm}^2$  após 7 dias. Por outro lado, a  $R_{AF}$  da liga revestida com 3VE5 e 3VE4 é  $10,95$  e  $9,75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente após 24 h e no fim de 7 dias a amostra 3VE4 atinge  $3,55 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , ao passo que após 15 dias a liga revestida com 3VE5 apresenta o valor de  $4,37 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . A tendência oposta ocorre com os valores de  $CPE_{AF}$ , sugerindo o aumento da quantidade de água adsorvida na rede de sílica [29,37]. No tempo inicial de imersão (1 h), a liga revestida com 3V, 3VE5 e 3VE4 apresenta valores de  $CPE_{AF}$

de 0,51, 0,0447 e 0,067  $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Após 48 h de imersão o valor de  $\text{CPE}_{\text{AF}}$  para 3VE5, 3VE4 e 3V é de 0,066, 0,14 e 0,58  $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Estes resultados demonstram que a camada mais externa do revestimento 3VE5 é mais eficiente para a proteção contra corrosão.

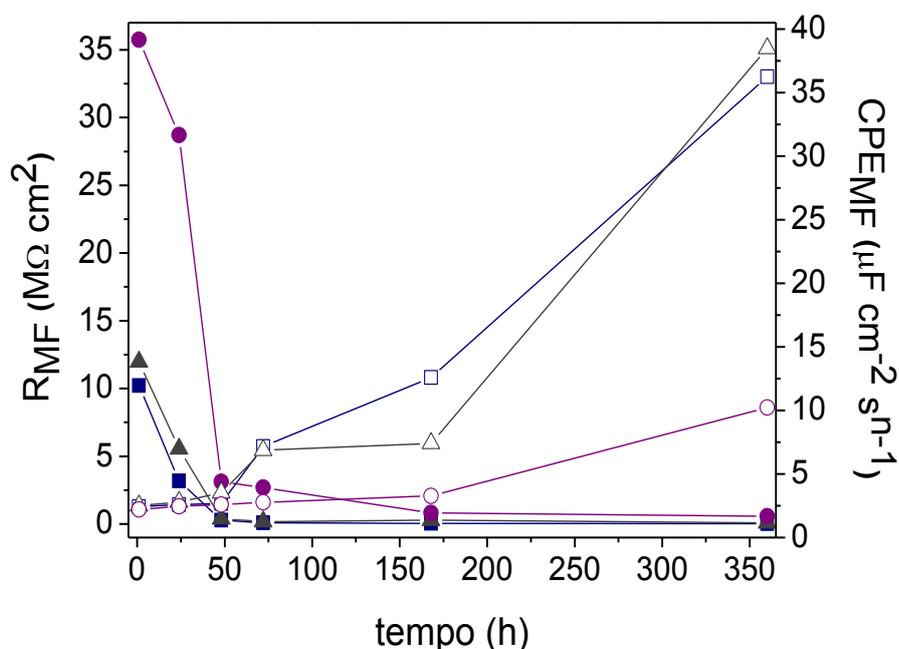


Figura 33: Evolução da resistência (símbolos preenchidos) e capacitância (símbolos abertos) na média frequência dos filmes 3V (■), 3VE5 (●) e 3VE4 (▲) para diferentes tempos de imersão.

A qualidade da camada intermediária formada entre a rede de sílica e o substrato metálico é fundamental para a proteção contra a corrosão, uma vez que representa o último obstáculo antes da penetração direta de agentes corrosivos para a superfície metálica, o que justifica a sua avaliação. Os valores de  $R_{\text{MF}}$  encontrados para as amostras 3V, 3VE5 e 3VE4 foram 3,17, 28,71, 5,54  $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$  após 24 h e decrescem para 0,28, 3,12 e 0,38  $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$  após 48 h, respectivamente. O valor de  $R_{\text{MF}}$  da liga revestida com 3VE5 após 15 dias é 584,2  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ , sendo superior ao apresentado pelas amostras 3V e 3VE4 após 48 h de imersão. Os valores de  $\text{CPE}_{\text{MF}}$  aumentam durante o tempo de imersão para todas as amostras. Entretanto, este aumento é menos intenso para 3VE5, sendo que a  $\text{CPE}_{\text{MF}}$  é igual a 10,22  $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

depois de 15 dias, enquanto que para as amostras de 3VE4 e 3V atinge 38,48 e 36,25  $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , respectivamente.

Assim, é plausível supor que a camada intermediária formada a partir da mistura de ácido fosfônico e silano é mais compacta, i. e., ocorre uma melhor interação entre este sistema e a superfície metálica. Os resultados de EIS obtidos para 3VE5 indicam que o filme formado com esta concentração EDTPO, acarreta um retardo do processo de relaxação na baixa frequência, indicando maior proteção anticorrosiva. Maege *et al.* [137] e Thissen *et al.* [138] relataram que a coordenação do ácido fosfônico na superfície de alumínio através da formação de ligações Al-O-P, quando placas de Al e óxido de alumínio depositados na superfície de *wafers* de safira foram submetidos à imersão em água/etanol/tetrahidrofurano 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido dodecilsfosfônico e solução etanólica 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido octadecilsfosfônico, respectivamente. Com base nos resultados experimentais obtidos, propõe-se que a camada intermediária é formada por ligações Si-O-Me e P-O-Me. A ligação P-O-Me é mais forte e menos suscetível à hidrólise do que Si-O-Me [81], explicando os melhores resultados encontrados para 3VE5.

#### **5.4.2 Caracterização espectroscópica por FTIR-RA e Raman**

As superfícies dos filmes híbridos contendo EDTPO foram avaliadas por espectroscopia de IR e Raman, visto que podem fornecer informações complementares em muitos casos. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 34 e 35, juntamente com os espectros dos filmes 3V.

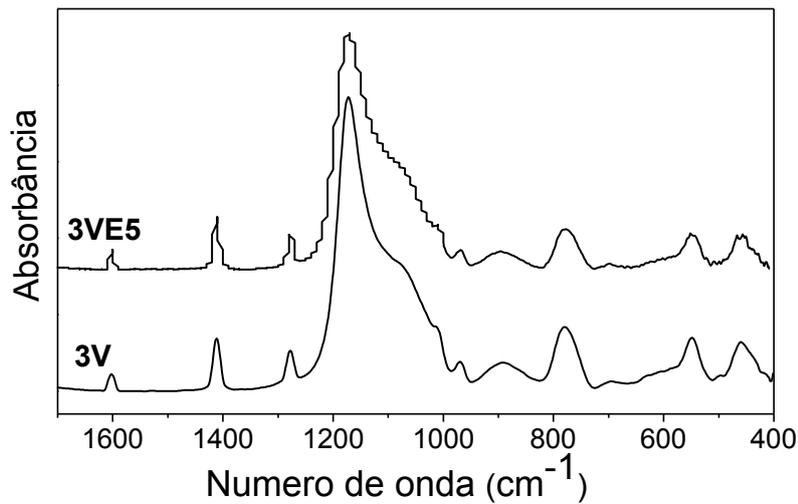


Figura 34: Espectro de FT-IR dos filmes 3V e 3VE5 formados sobre a liga AA2024.

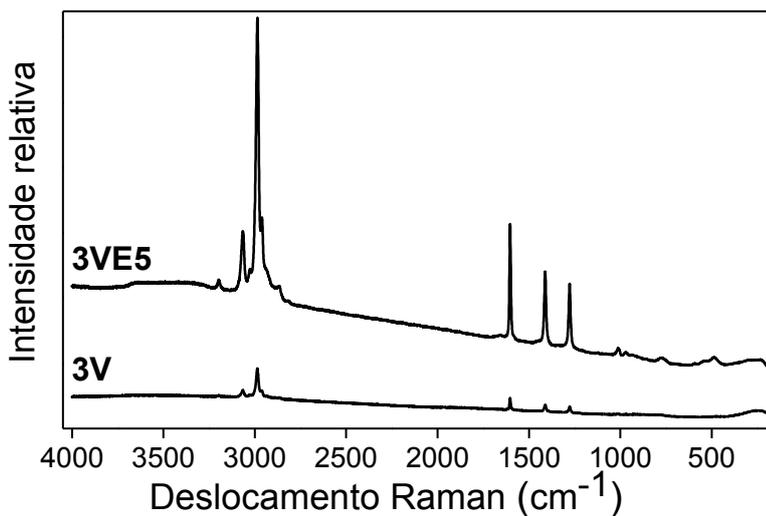


Figura 35: Espectro Raman dos filmes 3V e 3VE5 formados sobre a liga AA2024.

O FTIR do 3VE5 filmes não apresenta novas bandas em relação ao 3V (Figura 34), o que sugere que o ácido fosfônico está localizado mais internamente. As atribuições referentes ao espalhamento Raman observadas para dois revestimentos (Figura 35) são apresentadas na Tabela 8. As vibrações características de C-H e O-H são detectados na região de 3200-2860  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de grupos vinil foi detectada através das bandas em 1604, 1416 e 1270  $\text{cm}^{-1}$ , que têm sido relacionadas ao estiramento C = C, a deformação ( $\text{CH}_2$ ) e deformação (CH),

respectivamente. O estiramento assimétrico e simétrico de rede sílica aparece em  $1016\text{ cm}^{-1}$  e cerca de  $780\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, os filmes apresentam uma banda ca.  $480\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao modo *rocking* Si-O-Si e outra banda em torno de  $590\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento do anel siloxano contendo quatro silícios.

Tabela 8: Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para os filmes 3V e 3VE5 sobre a AA2024

3V	3VE5	Atribuição	Refs
3200	3199	$\nu$ O-H	23,42,123-126
3063	3063	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{CH}_2$ ) $\equiv$ Si-CH=CH <sub>2</sub>	23,130
2987	2984	$\nu_{\text{as}}$ (C-H) -CH <sub>3</sub> terminal	23,130
2963	2962	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{CH}_2$ ) $\equiv$ Si-CH=CH <sub>2</sub>	23,130
2930	2938	$\nu_{\text{as}}$ (C-H) -CH <sub>2</sub> -R	23,130
2866	2864	$\nu_{\text{s}}$ (C-H) -CH <sub>3</sub> terminal	23,130
1605	1604	$\nu$ (C=C)	42,47,130
1413	1407	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ )	23,126,130
1270	1274	$\delta$ CH	23,47
1016	1015	$\nu_{\text{as}}$ Si-O	23,42,124-126
	971	CH <sub>2</sub> ou CH <i>wag</i>	130
923	935	$\nu$ (Si-OH)	42,124,126
788	773	$\nu_{\text{s}}$ (Si-O-Si)	23
589	594	$\delta$ anel siloxano	23
473	486	$\delta$ (O-Si-O)	23,124-126

#### 5.4.3 Análise de XPS da AA2024 revestida com VTMS/TEOS (3V) e do sistema VTMS/TEOS/ácido fosfônico (3VE5)

Os espectros de XPS obtidos para a liga nua e revestida com os filmes 3V e 3VE5 após 10 min de ataque químico são mostrados na Figura 36. Como esperado, o espectro da AA2024 mostra a presença de alumínio e oxigênio. O nitrogênio e carbono são detectados devido à adsorção de ar e contaminações que ocorrem durante a exposição das amostras ao ambiente. Os espectros de XPS do substrato revestido com os filmes de 3V e 3VE5 revelam a presença de silício, carbono e oxigênio. A altura dos picos de alumínio detectados para as amostras 3V e 3VE5 é significativamente mais baixa do que a da liga AA2024 não revestida, o que é consistente com a formação de filmes sobre a superfície metálica

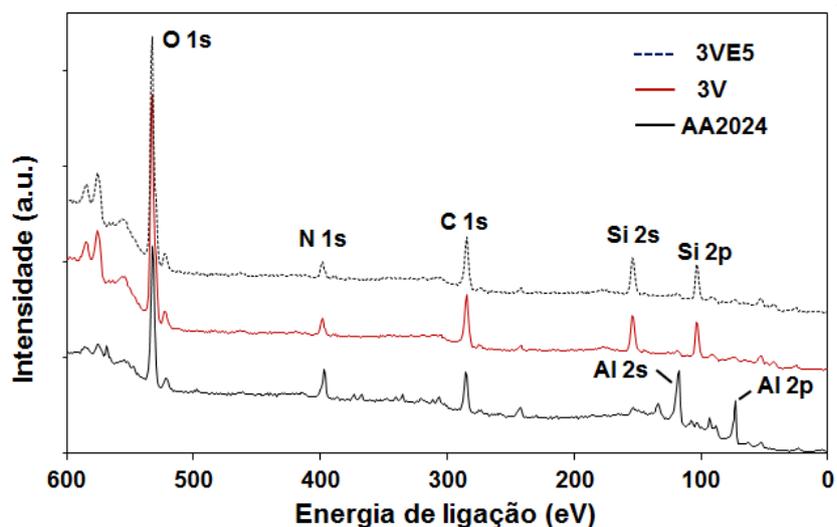


Figura 36: Comparação dos espectros de XPS para os três sistemas: liga não revestida, liga revestida com sol-gel híbrido (3V) e liga revestida com sol-gel híbrido/ácido fosfônico (3VE5) após 10 minutos de ataque químico.

Para compreender a organização da rede de sílica produzida a partir da matriz VTMS/TEOS e as suas interações com EDTPO, determinou-se as composições químicas dos filmes depositados sobre a liga de alumínio em funções do tempo de ataque químico (Figura 37). A concentração de silício diminui quando o tempo de ataque químico é aumentado para os dois filmes, embora a redução foi menor e mais uniforme para o filme 3VE5 do que para o filme 3V. Por outro lado, os perfis de profundidade mostram que a concentração de alumínio foi insignificante para o primeiro tempo avaliado e aumentou rapidamente para o filme 3V. Assim, a concentração de alumínio, após 50 min para o substrato revestido com 3V foi cerca de quatro vezes maior do que a obtida para a amostra com o revestimento 3VE5. Estes resultados indicam que a superfície está melhor revestida com o filme 3VE5, o que concorda com as análises de MEV. O fósforo é detectado na amostra 3VE5 após 40 minutos de ataque químico (Figura 37b), indicando que ele está próximo à superfície do metal em baixa concentração. Supõe-se que o fósforo forma estáveis ligações Al-O-P. Um mecanismo para a deposição de ácido fosfônico/sílica sobre uma liga de alumínio, foi proposto em [139].

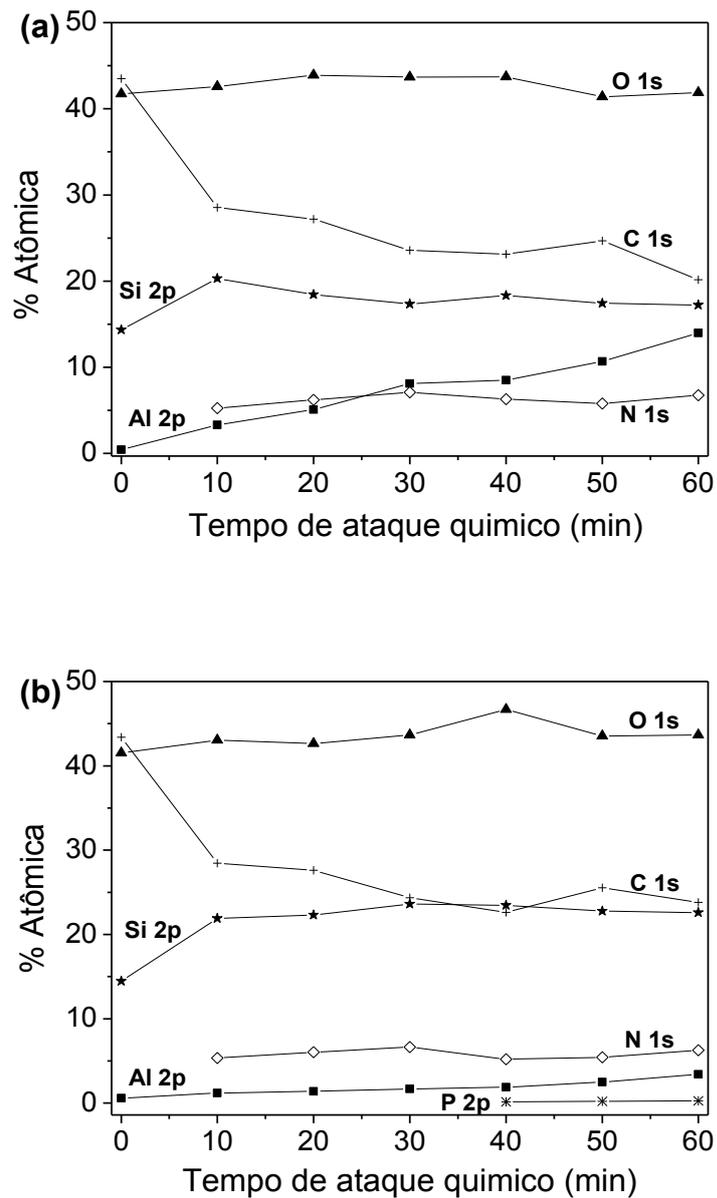


Figura 37: Perfil de profundidade para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes (a) 3V e (b) 3VE5.

Para investigar a estrutura do revestimento, espectros de alta resolução de Al 2p, Si 2p, O 1s foram coletados. Estes espectros juntamente com as respectivas curvas deconvoluídas, são mostrados na Figura 38.

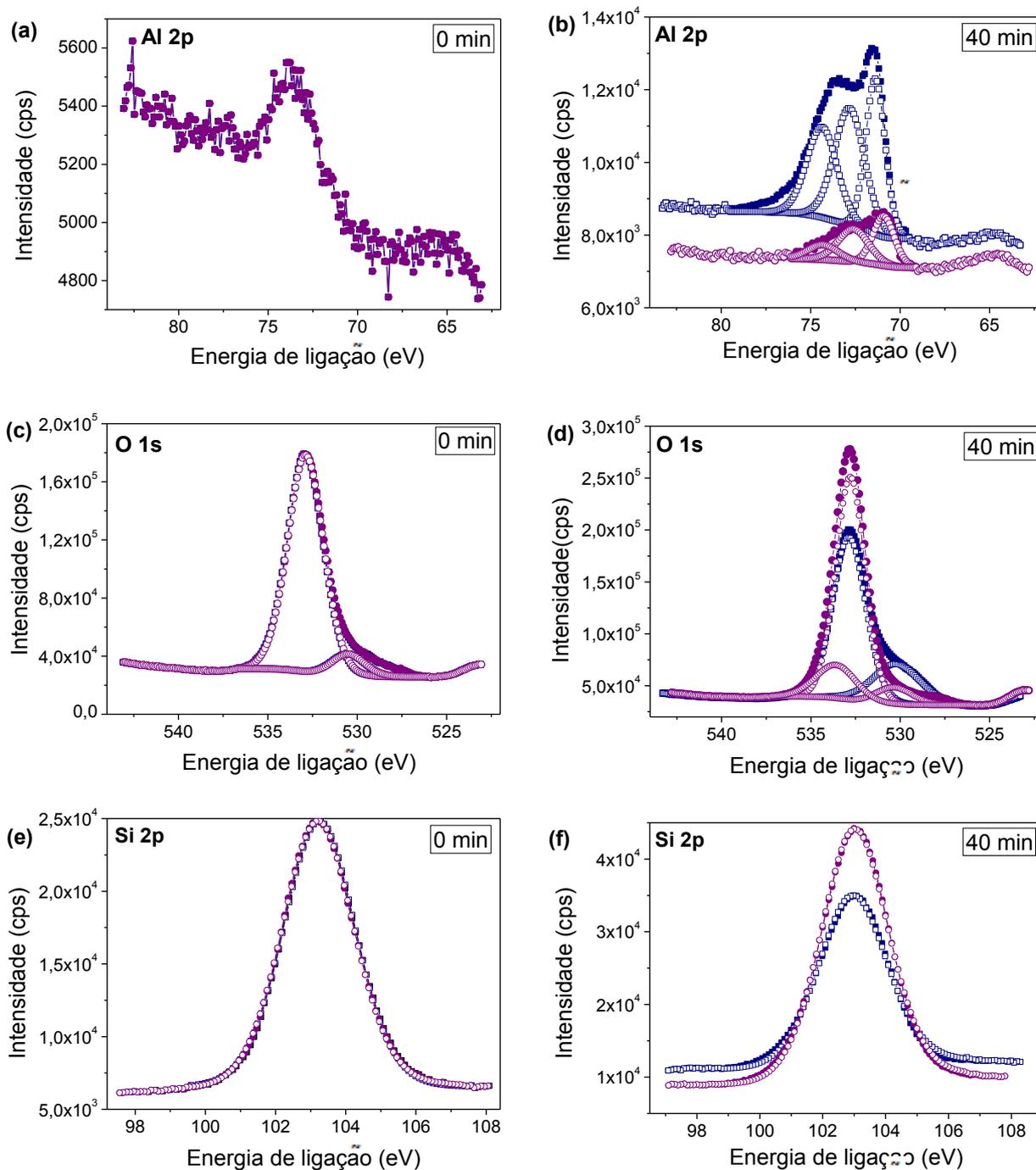


Figura 38: Espectros de XPS de alta resolução normalizados (símbolos preenchidos) coletados após 0 min e 40 min de ataque químico para a AA2024 revestida com os filmes 3V (■) e 3VE5 (●) e as respectivas curvas deconvoluídas (símbolos abertos).

O pequeno pico de Al 2p (Figura 38a) do substrato revestido com 3V e 3VE5 está inicialmente localizado em 73,3 eV. Devido à baixa relação sinal-ruído não foi realizada a deconvolução dos picos. O pico de Al 2p após 40 min de ataque químico (Figura 38b) foi deconvoluído em três componentes. As curvas centradas em 72,9 e 74,2 eV têm sido atribuídas às ligações Si-O-Al [140] e ao óxido de alumínio [80,140,141], respectivamente, ao passo que o componente em 71,2 eV tem sido atribuído à contribuição metálica [76,80,140]. Hoque *et al.* [76] identificaram picos centrados em 72,3, 73,6 e 74,3 eV para o alumínio revestido com 1H,1H,2H,2H-perfluorodecildimetilclorosilano e em 72,2, 73,9 e 74,6 eV para o alumínio revestido com o ácido 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecilsfosfônico. Os autores [76] atribuíram os dois picos com energia de ligação mais elevada às ligações Si-O-Al e P-O-Al, respectivamente. Assim, a detecção de picos separados devido às ligações Si-O-Al e P-O-Al no sistema híbrido em estudo (isto é, sílica e fosfonato) é complicada. Presumivelmente, o componente atribuído a Si-O-Al para 3VE5 contém também contribuições das ligações P-O-Al.

No espectro de XPS inicial do O 1s o sinal pode ser deconvoluído em duas curvas centradas em 531,3 eV e 532,7 eV (Figura 38c). O pico a 531,3 eV está relacionada com óxido/hidróxido de alumínio presente na superfície metálica da AA2024 [140,141], enquanto que o pico a 532,7 eV tem sido atribuído às ligações Si-O-Si da rede de sílica [141,142]. Um terceiro pico a 533,6 eV foi detectado para as amostras 3VE5 após 40 min (Figura 38d), sendo associado com compostos de fósforo. Tsud *et al.* [143] relataram a adsorção do ácido fenilfosfônico sobre alumina amorfa. A análise de XPS mostrou dois componentes de O 1s: um pico a 532,2 eV e outro em 533,4 eV, os quais foram atribuídos ao  $Al_2O_3$  e a ligações metalo-fosfonato Al-O-P, respectivamente [143]. Trabalhos anteriores associaram o componente com energia de ligação de 533,8 eV aos grupos P=O [81].

A deconvolução dos espectros iniciais de Si 2p para os filmes de 3V e 3VE5 (Figura 38e), resultou em um único componente centrado em 103,2 eV, o qual foi atribuído às ligações Si-O-Si da rede de sílica [141,144]. Com o aumento do tempo de ataque químico (Figura 38f), a intensidade máxima do pico de silício é deslocada para 102,9 eV. Beccaria *et al.* associaram o pico centrado em 102,5 eV ao silício ligado ao óxido de alumínio (Si-O-Al), no estudo de filmes de metacriloxipropilsilano sobre alumínio [24]. Assim, a mudança para

energia mais baixa observada no presente trabalho pode indicar alterações nas vizinhanças do silício, isto é, além do óxido de silício há contribuições de Si-O-Al.

Os espectros do P 2p após 40 min de ataque químico para os dois filmes são apresentados na Figura 39. Apenas a amostra 3VE5 apresenta um pico em 133,0 eV. Após a deconvolução são obtidos dois componentes centrado em 132,9 eV e em 134,6 eV, os quais foram relacionados a P-O-Metal e as ligações P=O, respectivamente [83].

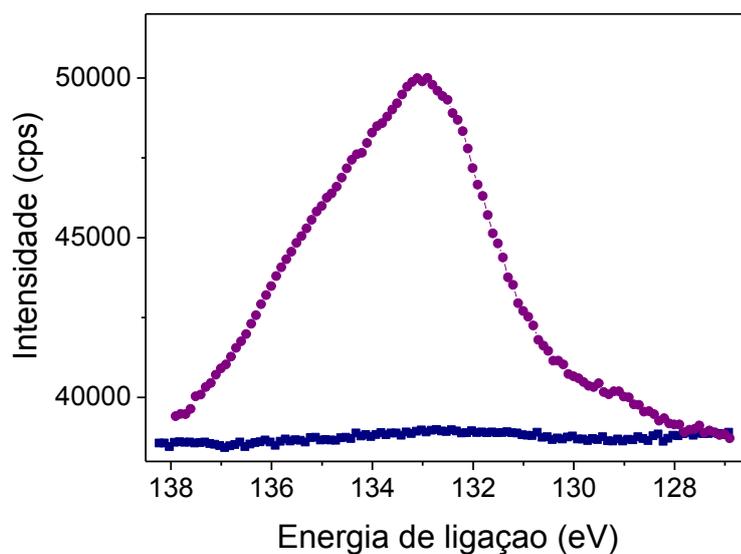


Figura 39: Espectros de XPS de alta resolução normalizados do P 2p coletados após 40 min de ataque químico para a AA2024 revestida com os filmes 3V (■) e 3VE5 (●).

Os espectros XPS das amostras 3V revelaram a formação preferencial de ligações Si-O-Si e Si-O-Al na camada mais externa e na camada interfacial, respectivamente, enquanto que os espectros das amostras 3VE5 mostraram ligações Si-O-Si na rede de sílica e de ligações P-O-Al e Si-O-Al na região de interface entre o revestimento e o substrato metálico.

As análises eletroquímicas bem como as análises de superfície apontam que a adição de uma adequada concentração de EDTPO ( $3,75 \text{ mol L}^{-1}$ ) na matriz sol-gel VTMS/TEOS conduz a um significativo aumento do caráter protetor dos filmes produzidos. O EDTPO propicia uma melhoria na interface liga de alumínio/filme sol-gel. Como mencionado anteriormente as ligações P-O-metal são menos susceptíveis a hidrólise em comparação com as ligações Si-O-metal, assim o acesso do eletrólito ao substrato metálico é dificultado.

## 5.5 Avaliação da incorporação de argila na matriz híbrida VTMS/TEOS

### 5.5.1 Comportamento eletroquímico dos filmes dopados com argila

Para otimizar o comportamento anticorrosivo é de fundamental importância encontrar a concentração ótima, seja de inibidor ou outros aditivos, a ser incorporada na matriz sol-gel. Assim, através de EIS foi investigada a ação da argila nos filmes de sílica bem a concentração que deve ser adicionada a solução de partida de forma a garantir uma melhor performance contra a corrosão.

Primeiramente, foi realizada a adição de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> de montmorilonita 30B na solução de partida constituída por 3% VTMS, 1% TEOS, 50% etanol e 46% água. Espectros de EIS da liga revestida com estes filmes foram obtidos em diferentes tempos de imersão, sendo apresentados nas Figuras 40 e 41 os diagramas de Bode após 24 h e 72 h de exposição à solução de cloreto.

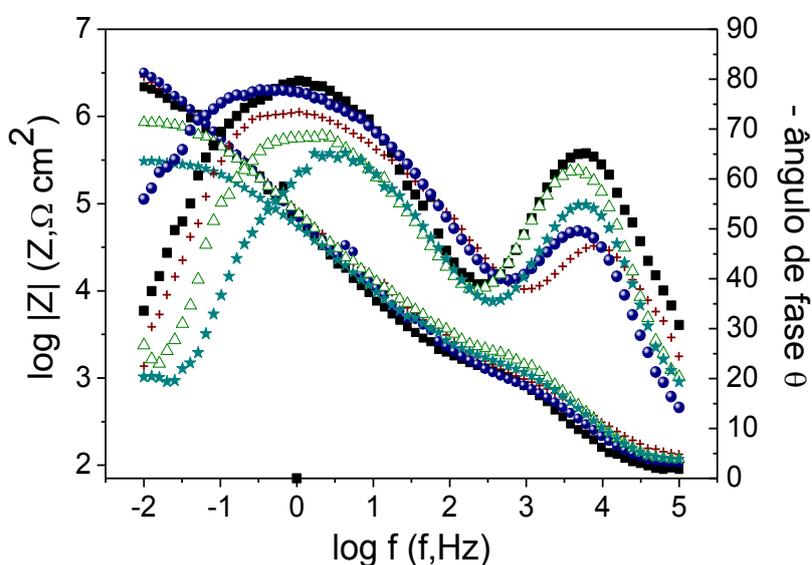


Figura 40: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-50B (●), 3V-10030B (■), 3V-20030B (Δ) e 3V-30030B (★) após 24 h de imersão em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl.

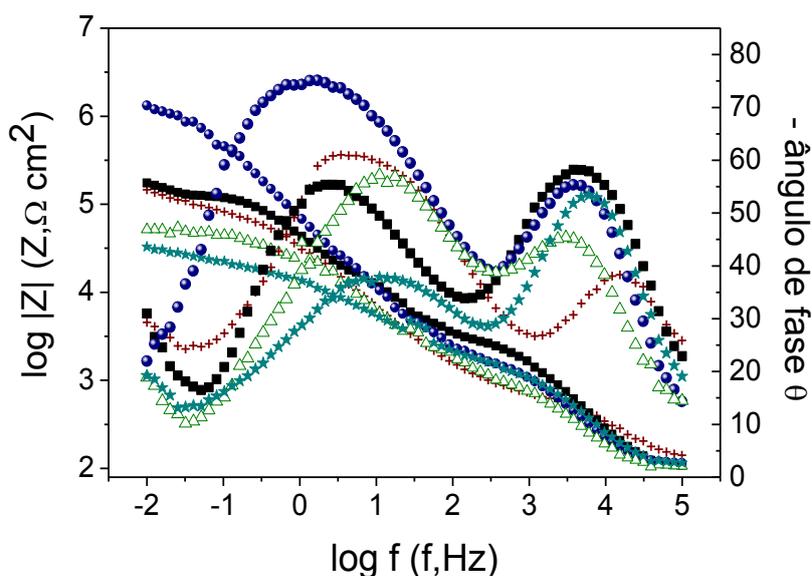


Figura 41: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-50B (●), 3V-10030B (■), 3V-20030B (Δ) e 3V-30030B (★) após 72 h de imersão em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl.

Após 24 h os espectros da liga revestida com filmes VTMS/TEOS contendo argila exibem uma constante de tempo em alta frequência ( $10^4 \text{ Hz}$ ), a qual tem sido relacionada com a camada do filme de sílica, outra constante de tempo na média frequência associada à camada intermediária [29,30]. Esta camada intermédia é devida à interação entre a camada de óxido e a camada formada pelas ligações metalosiloxano [30]. Nos espectros das amostras 3V-20030B e 3V-30030B um processo de relaxação na baixa frequência também é detectado. Para a amostra 3V-10030B este processo de relaxação é observado no diagrama de Bode após 72 h. Os filmes com argila exibem uma melhora nas propriedades barreira, constatadas pelos maiores valores de resistência e de ângulo de fase da constante de tempo na alta frequência, em relação ao filme 3V. No entanto, a proteção total conferida com a modificação dos filmes híbridos com 200 e 300  $\text{mg L}^{-1}$  de argila é inferior em comparação com o filme não modificado (3V) após 24 h e 72 h de imersão. Durante o tempos de exposição avaliados o filme obtido a partir da solução de partida contendo 100  $\text{mg L}^{-1}$  de montmorilonita atinge valores de módulo total de impedância próximo ao do filme 3V. Apenas o filme com 50  $\text{mg L}^{-1}$

<sup>1</sup> de montmorilonita 30B mostrou uma melhor proteção quando comparado com o filme sem argila (3V) após 72 h de imersão.

Além da concentração de argila outro fator que pode afetar o desempenho anticorrosivo é o tipo de argila empregada. Desta forma, a argila montmorilonita sódica também foi avaliada. Como concentrações elevadas de argila não foram eficazes as concentrações de 22 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> de montmorilonita foram testadas.

O diagrama de Bode da liga revestida com os filmes de VTMS/TEOS com 22 mg L<sup>-1</sup> ou 50 mg L<sup>-1</sup> de montmorilonita sódica ou montmorilonita 30B, após 24 h, 72 h, 168 h (7 dias) e 360 h (15 dias) de imersão são mostrados nas Figuras 42-44, juntamente com os espectros dos filmes sem argila (3V) para comparação.

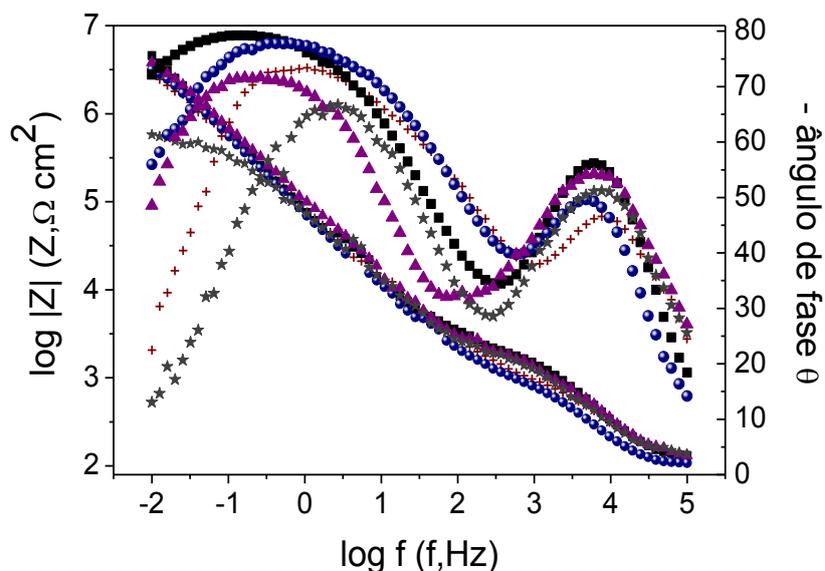


Figura 42: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 24 h de imersão em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl.

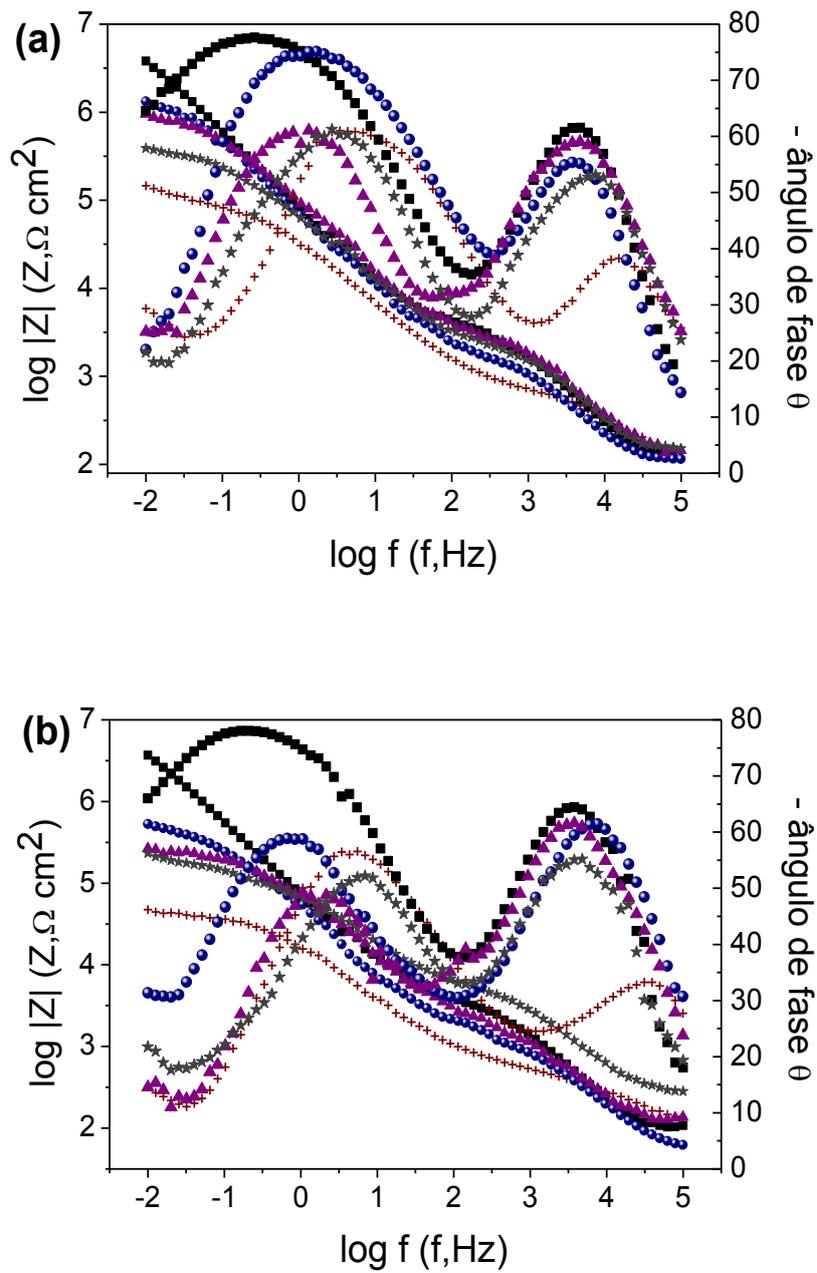


Figura 43: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 72 h (a) e 168 h (b) de imersão em solução 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  NaCl.

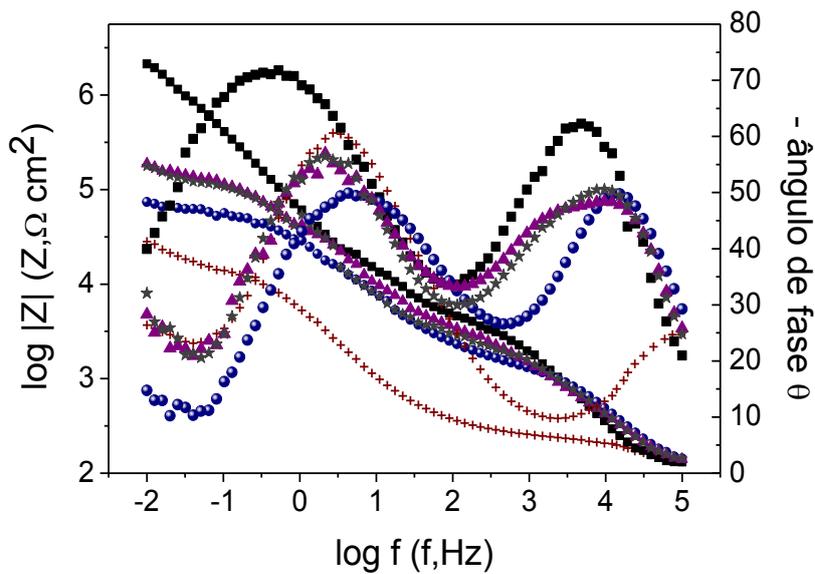


Figura 44: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+), 3V-2230B (■), 3V-50B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) após 360 h de imersão em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl.

Após 24 h de imersão a resposta eletroquímica é semelhante para todas as amostras revestidas, caracterizada por dois processos de relaxação bem definidos. O máximo ângulo de fase em alta frequência é de  $-52^\circ$ ,  $-49^\circ$ ,  $-57^\circ$  e  $-50^\circ$  após 1 h e aumenta após 7 dias para  $-61^\circ$ ,  $-55^\circ$ ,  $-64^\circ$  e  $-61^\circ$  para as amostras 3V-22Na, 3VNa, 3V-2230B e 3V-5030B, respectivamente.

O máximo ângulo de fase em média frequência para a liga revestida com filmes híbridos com incorporação de argila é detectado em menor frequência até 7 dias em comparação ao revestimento não dopado (3V), o que pode ser um indício do atraso da atividade corrosiva. Para a amostra 3V-50Na este comportamento não foi observado. Além disso, o módulo total de impedância é o menor até 24 h de imersão. No entanto, após 48 h (espectros não mostrados aqui) esta amostra atinge valores mais elevados do que a liga de alumínio revestida com 3V. Após 24 h, o valor máximo do ângulo de fase em média frequência ( $\theta_{MF}$ ) chega a  $-71^\circ$ ,  $-65^\circ$ ,  $-79^\circ$  e  $-78^\circ$  para as amostras 3V-22Na, 3V-50Na, 3V-2230B e 3V-5030B, respectivamente. Com a exposição prolongada em solução contendo cloreto de sódio o  $\theta_{MF}$  diminui e é deslocado para frequências mais elevadas. Esta redução é menos pronunciada para a amostra 3V-2230B cujo  $\theta_{MF}$  atinge  $-71^\circ$  depois de 15 dias de imersão, enquanto que para as demais amostras  $\theta_{MF}$  é inferior a  $-57^\circ$ .

Os defeitos na camada intermediária permitem a entrada direta do eletrólito para o substrato, resultando em um processo de relaxação em baixas frequências. Este novo processo de relaxação é detectado a partir de 20,1 mHz, após 48 h, 72 h e 7 dias de exposição para a liga de alumínio revestida com os filmes 3V-50Na, 3V-22Na e 3V-5030B, respectivamente. O início do terceiro processo de relaxação é antecipado com o aumento do tempo de imersão em soluções de cloreto. Este comportamento é esperado uma vez que os íons hidroxila são gerados durante o processo de corrosão [145], os quais, por sua vez, promove a hidrólise das ligações Si-O-Al, resultando no aumento das áreas defeituosas.

À medida que o tempo de exposição em solução de cloreto aumenta a diferença entre o módulo total de impedância das amostras torna-se mais evidente. A diminuição do módulo total de impedância é mais significativa para as amostras 3V e 3V-50Na. Por outro lado, a amostra 3V-2230B proporciona a melhor performance anticorrosiva para a liga de alumínio 2024, mesmo depois de prolongado tempo de imersão. A excelente ação deste revestimento pode ser evidenciada a partir dos resultados de EIS: o módulo total de impedância desta amostra após 29 dias de imersão atinge um valor próximo ao do filme não dopado (3V) e imerso por apenas 48 h (Figura 45).

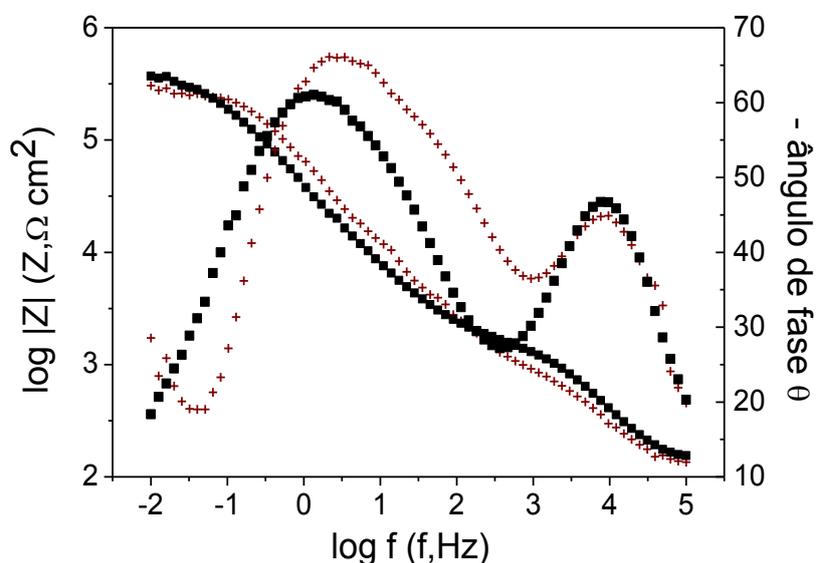


Figura 45: Diagramas de Bode da liga AA2024 revestida com 3V (+) após 48 h e com 3V-2230B após 29 dias de imersão em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Um circuito equivalente (CE), com duas constantes de tempo em paralelo,  $R_S(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}R_{MF})])$  foi empregado para modelar os espectros de EIS da amostra 3V-2230B em todos os tempos de imersão testados e também para as amostras 3V-50Na, 3V-22Na e 3V-5030B, até 24 h, 48 h e 72 h, respectivamente. Neste CE,  $R_S$  representa a resistência ôhmica entre os eletrodos de trabalho e de referência,  $CPE_{AF}$  e  $R_{AF}$  representam a capacitância e a resistência da camada de sílica na alta frequência e  $CPE_{MF}$  e  $R_{MF}$  representam a capacitância e a resistência da camada interfacial na média frequência [29,30,37]. Em virtude do surgimento de um outro processo de relaxação nas baixas frequências, estes espectros de EIS foram ajustados por um CE representado por  $R_S(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}[R_{MF}W])])$ , conforme relatado anteriormente para AA2024 revestida com silanos. Este CE considera as mudanças decorrentes do desenvolvimento da atividade corrosiva e os fenômenos de difusão com a inclusão da impedância Warburg. A evolução temporal dos valores de resistência e capacitância obtidos com os CEs acima descritos é apresentada nas Figuras 46 e 47.

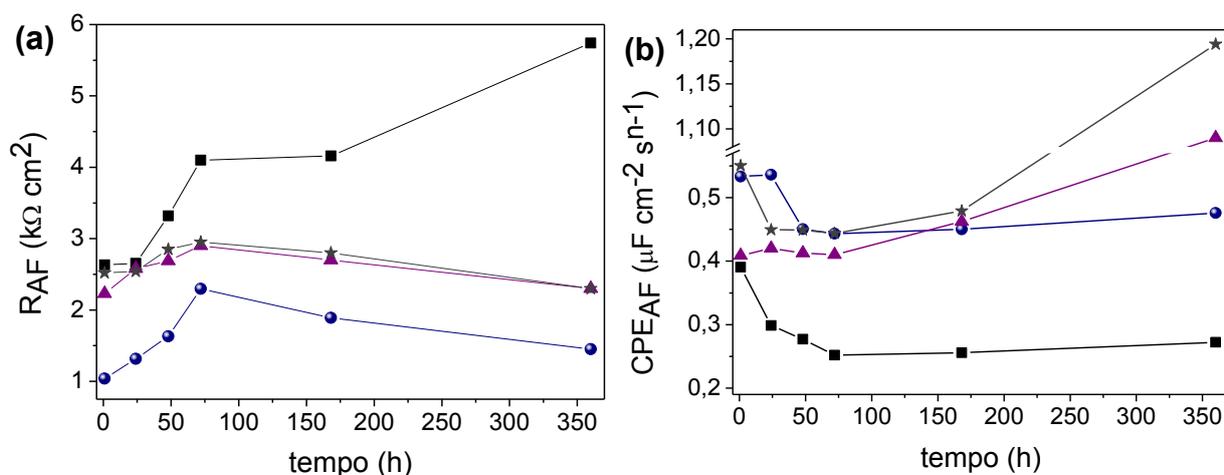


Figura 46: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na alta frequência dos filmes 3V-2230B (■), 3V-5030B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) para diferentes tempos de imersão.

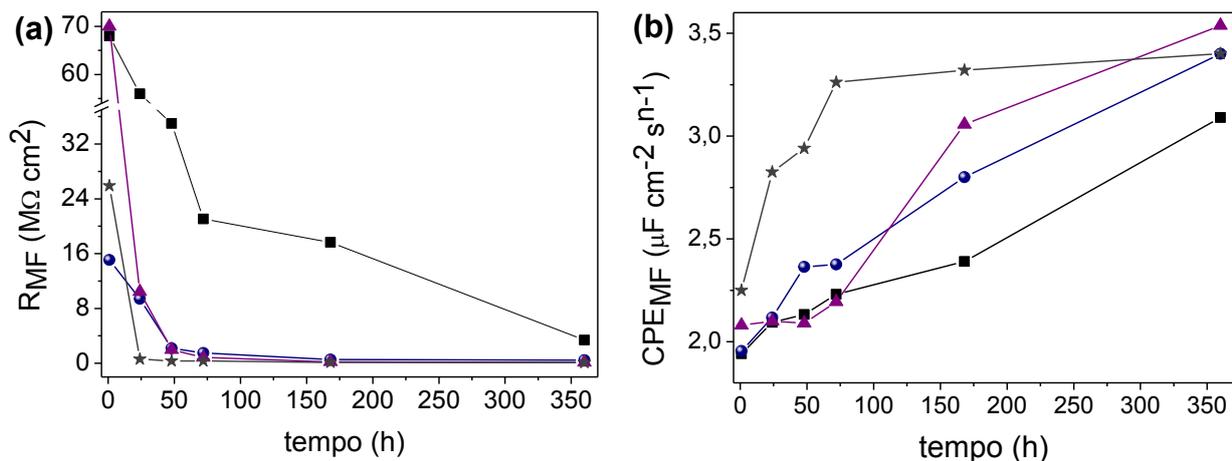


Figura 47: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na média frequência dos filmes 3V-2230B (■), 3V-5030B (●), 3V-22Na (▲) e 3V-50Na (★) para diferentes tempos de imersão.

A degradação da camada de sílica com formação e crescimento de poros implica no aumento da capacitância e diminuição dos valores de resistência na alta frequência, como relatado em vários trabalhos [29,30]. No entanto, nossos resultados mostram uma tendência oposta até 72 h, uma vez que houve uma melhoria dos parâmetros ( $CPE_{AF}$  e  $R_{AF}$ ) com o tempo de imersão.

Considerando-se que a superfície de sílica dopada com a argila possui o mesmo grau de hidrofobicidade, fornecida pelos grupos vinil, em relação aos filmes não dopados, uma explicação plausível para a melhoria do desempenho é a mudança na porosidade destes filmes. Reações entre as hidroxilas das argilas e os grupos silanóis foram verificadas na produção de monolitos de sílica opticamente transparentes [146,147], argilas funcionalizadas para aplicação em polimerização em emulsão [148,149] e pilarização de argila [150]. Por exemplo, Bourlinos e colaboradores [147] sugeriram que a condensação entre bis(trimetoxi-silil)-hexano, depois da sua hidrólise, com os grupos hidroxila superficiais localizados nas extremidades das camadas de argila ocorre a temperatura ambiente, conduzindo à formação de uma rede constituída por camadas de argila interligadas com organossiloxano. Na presente tese, é suposto que, durante a imersão ocorra uma reticulação entre os grupos hidroxilas da montmorilonita e os grupos silanóis da rede de sílica, resultando em uma rede de sílica menos porosa.

Apesar disso, os íons agressivos penetram, provocando a degradação do revestimento. Depois de tempos de imersão prolongados (15 dias), a resistência/capacitância do revestimento atingem valores de  $2,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 / 0,79 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $2,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 / 1,19 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $5,74 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 / 0,27 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $1,45 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 / 0,47 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para as amostras 3V-22Na, 3V-50Na, 3V-2230B e 3V-5030B, respectivamente. Entre as amostras testadas, apenas a resistência da liga revestida com o filme 3V-2230B continuou a aumentar mesmo após 15 dias de imersão.

Os resultados obtidos no ajuste dos dados da média frequência estão diretamente relacionados à proteção contra corrosão. Os valores de resistência na média frequência, após 24 h, são de  $56,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  para 3V-2230B e  $10,45 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  para amostras 3V-22Na. Após 7 dias, os valores passam a ser 0,12, 0,23, 17,7 e  $0,66 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  para as amostras 3V-22Na, 3V-50Na, 3V-2230B e 3V-5030B, respectivamente. Apesar da queda dos valores de  $R_{MF}$  para todas as amostras, a liga revestida com 3V-2230B apresenta os valores mais altos e mais estáveis variando de  $21,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  (72 h), para  $17,7 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  (7 dias). Os valores de capacitância da média frequência, por outro lado, exibem uma tendência oposta. Esses resultados apontam que o revestimento 3V-2230B oferece maior proteção frente aos demais revestimentos.

A disposição das folhas de montmorilonita em polímeros e na rede de sílica pode efetivamente aumentar o caminho difusional de água e íons destrutivos [151]. A ação barreira da argila diminui a absorção de eletrólito, retardando o rompimento das ligações metalosiloxano e, conseqüentemente, a degradação do metal. Dependendo da concentração e tipo de argila utilizada um melhor desempenho para os filmes dopados com argila foi obtido.

Os filmes com a maior concentração de montmorilonita ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentaram uma resposta eletroquímica inferior em todos os tempos estudados. Palanivel *et al.* [33] verificaram que uma concentração excessiva de nanopartículas de sílica tem um efeito negativo, pois a porosidade dos filmes foi aumentada, o que facilita a entrada do eletrólito.

### 5.5.2 Morfologia, estrutura e composição dos filmes

A Figura 48 mostra a região mais significativa dos espectros de FT-IR coletados dos filmes com diferentes quantidades e tipos de argilas incorporadas.

Os espectros de IR dos filmes apresentam bandas em 1275, 1412 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que têm sido atribuídas à deformação C-H de grupos vinil, deformação  $\text{CH}_2$  no plano e estiramento C=C de grupos vinil, respectivamente [130]. A banda detectada em 1640  $\text{cm}^{-1}$  para os filmes obtidos a partir de TEOS sobre AA1100 [139] relacionado com  $\delta$  (O-H) da água ocluída nos poros da sílica [126] não foi detectada nos espectros da Figura 46. Este resultado sugere que estes filmes de VTMS/TEOS podem ser mais hidrofóbicos.

A intensa banda centrada em torno de 1190  $\text{cm}^{-1}$  foi relacionada ao estiramento assimétrico das ligações (Si-O) de Si-O-Si [23,124-126] e é acompanhada por um ombro largo (1110-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). O estiramento simétrico Si-O-Si aparece perto de 780  $\text{cm}^{-1}$  [23]. As bandas em 970  $\text{cm}^{-1}$  e 897  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas ao estiramento Si-O dos grupos silanóis residuais na rede de sílica [23,124] e a vibração de Si-O-Al, respectivamente. Outros picos relacionados com de rede sílica foram detectados em 544  $\text{cm}^{-1}$  tratando-se da deformação do anel de quatro membros de siloxano [23] e em 466  $\text{cm}^{-1}$  devido ao balanço Si-O-Si [124].

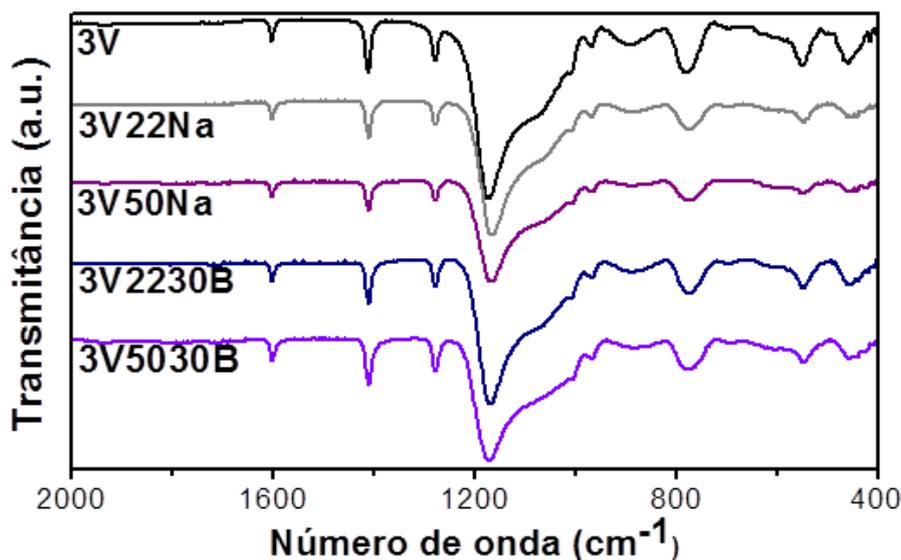


Figura 48: FT-IR da liga AA2024 revestida com 3V-22Na, 3V-50Na, 3V-2230B e 3V-5030B.

Nos espectros de FT-IR das argilas (não mostrados) verifica-se bandas em 1048, 918, 895, 797, 522 e 465  $\text{cm}^{-1}$ . Tais bandas podem estar sobrepostas com os modos vibracionais atribuídas à rede de sílica. Além disso, a baixa concentração de argila dificulta a detecção de suas bandas. A mudança de número de onda das bandas observadas para cinco espectros não é significativa, sugerindo que não ocorrem alterações estruturais na rede de sílica [42].

As imagens de MEV e os espectros de EDX da liga de alumínio revestida com os diferentes filmes são apresentados na Figura 49. A morfologia dos filmes é modificada de acordo com a solução de partida utilizada. Nas imagens de MEV uma superfície regular pode ser observada para as amostras 3V-2230B e 3V-22Na (Figura 49a e 49c), enquanto que em algumas regiões das imagens da liga revestida com os filme 3V-5030B e 3V-50Na (Figura 49b e 49d) a rugosidade decorrente polimento mecânico da liga de alumínio é visível. O espectro geral EDX da liga revestida com sílica/montmorilonita revela uma elevada concentração de Si e um pequeno pico de Al, conforme ilustrado na Figura 49e. Nas regiões de ranhuras, a concentração de silício diminui e há um aumento da concentração de alumínio, o que indica que filme é mais fino nesta região. Para as amostras com a maior concentração de montmorilonita, além de ranhuras, pontos brancos, também são visíveis em algumas regiões. A análise de EDX destas manchas brancas (Figura 49f) revela que são constituídas por Si e Al, sugerindo que podem ser aglomerados de montmorilonita. Estas aglomerações, provavelmente, foram as responsáveis pela perda das características protetoras, visto que as regiões com aglomerados podem apresentar ruptura, facilitando assim o acesso de agentes agressivos ao substrato metálico.

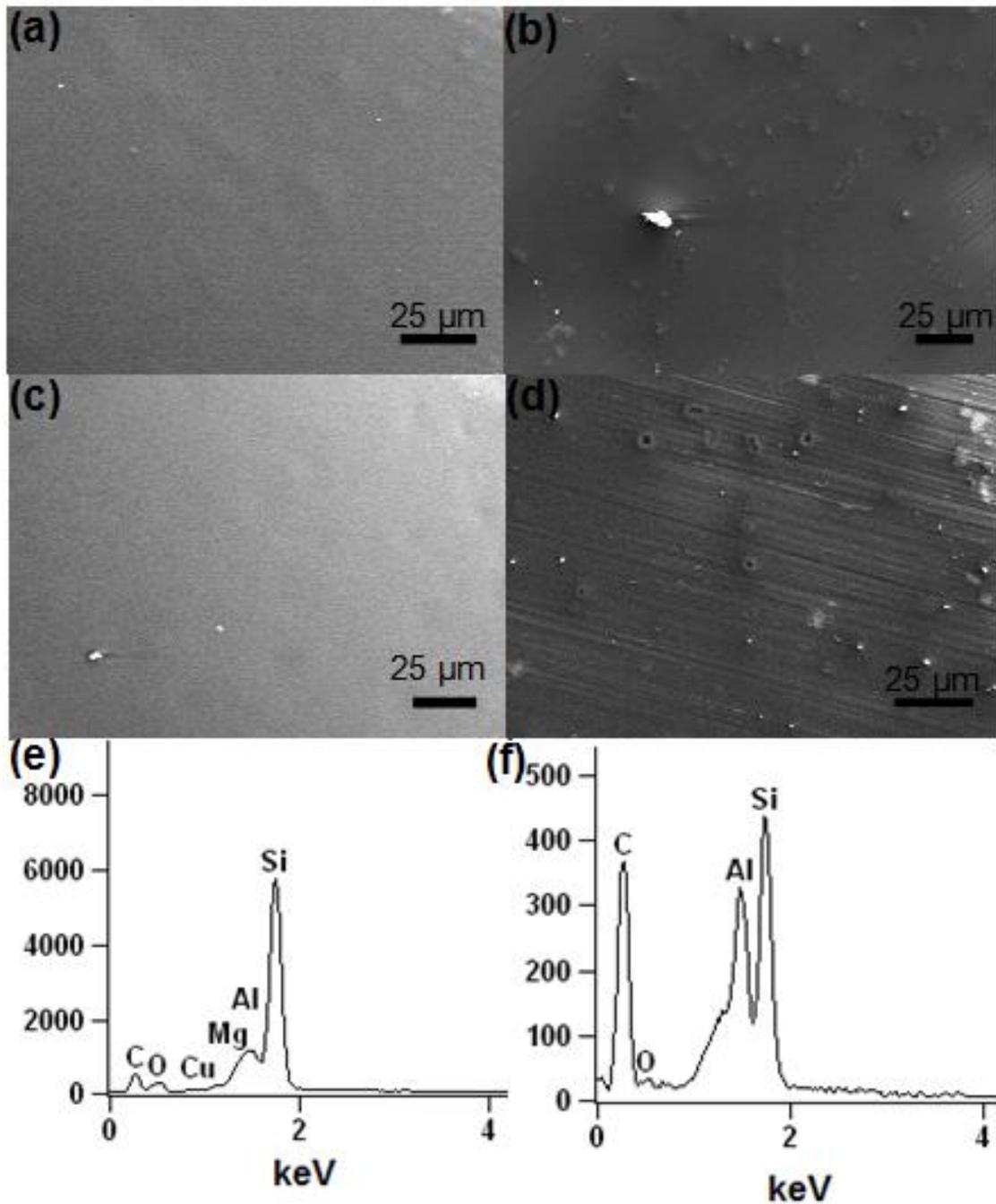


Figura 49: MEV da liga AA2024 revestida com 3V-2230B (a), 3V-5030B (b), 3V-22Na (c) e 3V-50Na (d) e o espectro de EDX representativo de filme contendo montmorillonita(e) e EDX dos pontos brancos (f).

Os resultados eletroquímicos bem como as análises de superfície revelam que a concentração ótima de montmorillonita ( $22 \text{ mg L}^{-1}$ ) neste trabalho foi menor a descrita em trabalhos anteriores [70,73,74]. É interessante notar que a concentração de partículas de argila é influenciada por vários parâmetros, tais como o tamanho das partículas, os precursores de

sílica, a razão de silano/água/álcool e tipo de argila. Desse modo, a concentração adequada deve ser avaliada para cada sistema.

Além disso, a proteção contra a corrosão com a adição de  $22 \text{ mg L}^{-1}$  de montmorilonita 30B foi mais eficiente do que com a adição de  $22 \text{ mg L}^{-1}$  de montmorilonita sódica. A montmorilonita sódica é miscível, principalmente, com polímeros hidrofílicos e a reação de troca iônica com surfactantes catiônicos possibilita a miscibilidade com polímeros hidrofóbicos [149]. Os grupos vinil do VTMS proporcionam propriedades hidrofóbicas à rede de sílica, assim, os aditivos utilizados devem ter uma afinidade química com estes grupos. A montmorilonita 30B, possivelmente, cumpre esse papel, permitindo uma atuação mais efetiva da rede de sílica gerada.

## **5.6 Avaliação do sistema VTMS/TEOS/EDTPO/argila**

Tendo em vista os bons resultados obtidos com a incorporação de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  EDTPO e, posteriormente, com a adição de montmorilonita na matriz híbrida VTMS/TEOS, o sistema misto foi estudado. Este sistema é composto por 50% etanol, 46% água, 3% VTMS, 1% TEOS,  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  EDTPO e  $22 \text{ mg L}^{-1}$  de montmorilonita 30B, sendo denominado 3VE5-2230B, e visa aperfeiçoar tanto as propriedades barreira do filme de silano, bem como a susceptibilidade à hidrólise na camada interfacial.

O comportamento eletroquímico da liga de alumínio AA2024-T3 revestida com 3VE5-2230B foi avaliado através de EIS em função do tempo de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl. Na Figura 50 são apresentados os diagramas de Bode da amostra 3VE5-2230B após diferentes tempos de imersão.

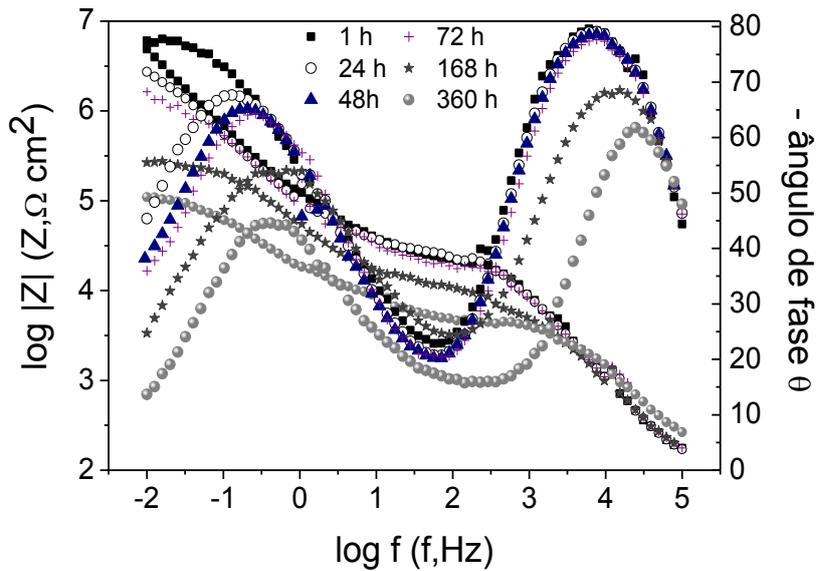


Figura 50: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes 3VE5-2230B em diferentes tempo de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Observando o diagrama de Bode (Figura 50) correspondente à amostra 3VE5-2230B, após 24 h de exposição, é possível perceber dois processos de relaxação: o primeiro com máximo ângulo de fase de  $-79^\circ$  em 7.7 kHz e o segundo centralizado em 130.6 mHz atingindo  $-68^\circ$ . Conforme mencionado nas sessões anteriores o processo de relaxação em alta frequência pode ser atribuído a resposta da camada de silano, enquanto o da média frequência pode ser relacionado com a resposta da camada intermediária, a qual envolve a camada de óxido e a camada formada pelas ligações metalosiloxano. As propriedades da alta frequência permanecem praticamente inalteradas até 72 h de imersão. No entanto, após 7 dias ocorre a diminuição do máximo ângulo de fase para  $-67^\circ$  e do patamar relacionado com a resistência do filme de silano. Na média frequência o comportamento é distinto, uma vez que à medida que o tempo de exposição aumenta o ângulo de fase máximo em média frequência diminui, e ocorre uma diminuição do módulo total de impedância de  $10^{6,7} \Omega \text{ cm}^2$  após 1 h para  $10^{5,0} \Omega \text{ cm}^2$  após 168 h.

Para efeito de comparação os espectros de EIS do sistema misto são apresentados com os espectros obtidos para as amostras 3V, 3VE% e 3V-2230B após 24 h e 72 h de imersão na Figura 51.

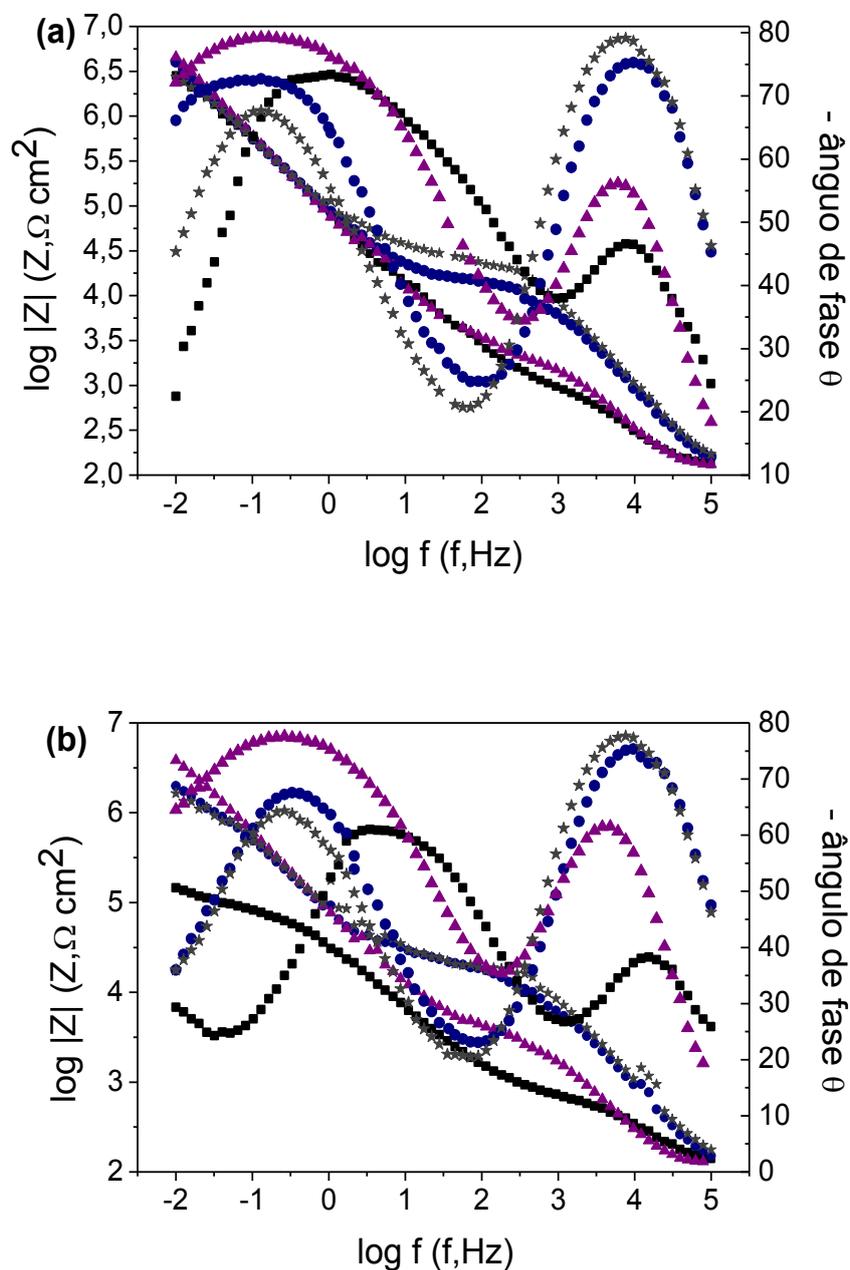


Figura 51: Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes 3V (■), 3VE5 (●), 3V-2230B (▲) e 3VE5-2230B (★) após 24 h (a) e 72 h (b) de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Constata-se nos diagramas de Bode que o patamar de resistência em alta frequência atinge maiores valores para o sistema misto do que para qualquer outra combinação após 24 h. Entretanto, as propriedades da camada interfacial para o sistema misto são menores que das amostras 3VE5 e 3V-2230B e assim o módulo de impedância total atinge menores valores em comparação aos dois últimos sistemas.

Os espectros de EIS foram simulados utilizando o EC  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}R_{MF})]$ , sendo as atribuições dos parâmetros idênticas às apresentadas na sessão anterior. Os parâmetros obtidos através da utilização de circuito equivalente para os processos de relaxação na alta e média frequência são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Dados ajustados a partir do EC para as medidas de EIS da liga AA2024 revestida com o filme 3VE5-2230B.

	1 h	24 h	48 h	72 h	7 dias	15 dias
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	118,5	105,6	109,8	110,0	101,7	122,8
$R_{AF}$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	23,51	23,16	19,83	17,68	8,59	3,49
$CPE_{AF}$ (nF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> )	21,04	22,63	24,75	25,78	26,77	69,15
$n_{AF}$	0,97	0,94	0,95	0,95	0,86	0,91
$R_{MF}$ (M $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	45,0	5,10	2,64	3,06	0,29	0,12
$CPE_{MF}$ ( $\mu$ F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> )	2,36	2,54	2,71	2,43	4,32	16,80
$n_{MF}$	0,88	0,84	0,85	0,73	0,83	0,73

O valor de  $CPE_{AF}$  para este filme é da mesma ordem de grandeza que para a liga revestida com 3VE5. Seguindo a tendência esperada para filmes sol-gel ocorre o aumento dos valores de  $CPE_{AF}$  e diminuição da  $R_{AF}$  com o aumento de tempo de imersão. A intensa diminuição da resistência em média frequência ( $R_{MF}$ ) ao longo do tempo de imersão conduz ao baixo desempenho desta amostra.

A análise da morfologia do filme 3VE5-2230B a partir das imagens de MEV (Figura 52) revela uma irregularidade no revestimento, além de alguns aglomerados. A composição destes aglomerados de acordo com os espectros EDX é Al, Si e P. Sendo observada uma maior concentração de fósforo nesta região comparativamente ao restante do revestimento.

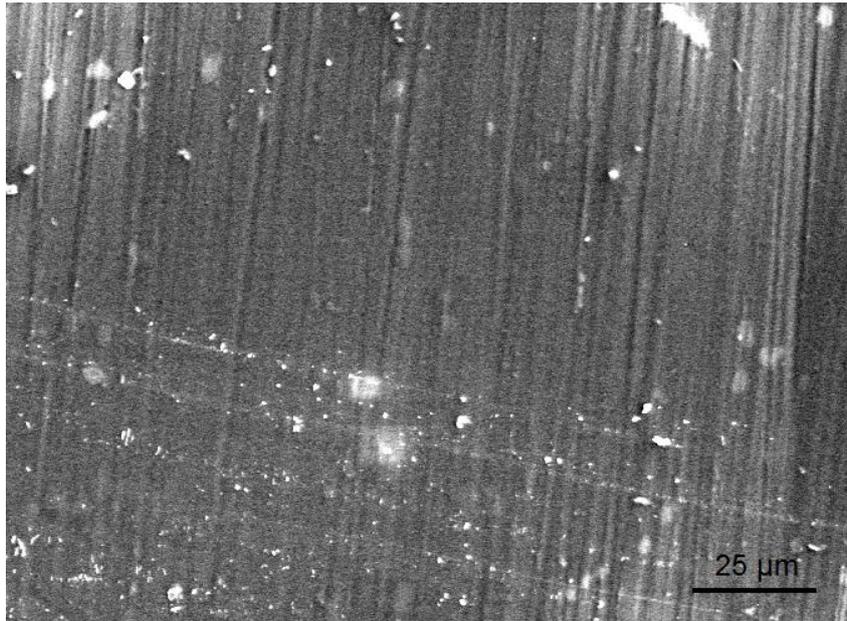


Figura 52: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva da liga AA2024 revestida com o sistema misto (VTMS/TEOS/EDTPO/30B).

Com o intuito de identificar estes aglomerados espectros de IR foram coletados tanto das soluções de partida após 72 h de armazenamento (Figura 53) como dos filmes depositados sobre a AA2024 (Figura 54), mas não houve alterações em relação aos espectros de 3V.

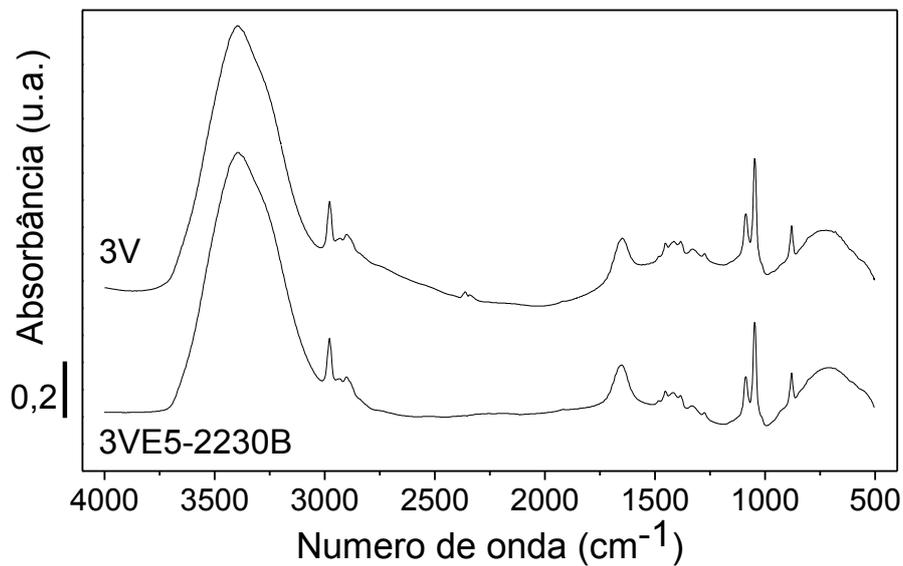


Figura 53: Espectro FT-IR das soluções de partida 3V e 3VE5-2230B.

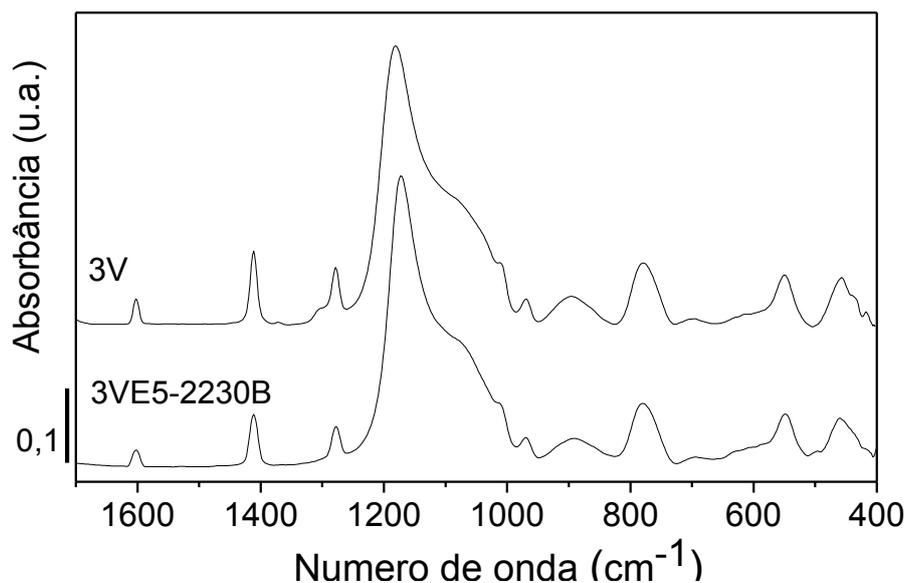


Figura 54: Espectro FT-IR dos filmes 3V e 3VE5-2230B sobre a AA2024-T3.

Para entender em que parte do processo de sol-gel são formados os aglomerados enriquecidos em fósforo que se depositaram na superfície metálica análises de SAXS foram conduzidas. De acordo com o *fitting* dos dados de SAXS entre as quatro soluções de partida analisadas somente a solução de partida 3VE5-2230B após 72 h de hidrólise apresentou estruturais que espalharam a luz com raio de 4,3 nm.

Uma provável hipótese para o surgimento destas estruturas é a ligação dos grupamentos fosfônicos com os hidróxidos presentes na superfície das folhas de argila. Assim, é prejudicada a atuação dos ácidos fosfônicos, uma vez que estes precisam estar livres para se ligar à superfície metálica durante a imersão no banho. Além disso, talvez possa ocorrer um aumento das folhas de argilas, devido à ligação com os fosfônicos e, com isso, a tendência à aglomeração é aumentada. Os resultados obtidos com o sistema misto foram melhores em comparação à amostra 3V, possivelmente, pois a argila tem uma parcela de contribuição no selamento de poros e algumas moléculas de EDTPO, que não estão interagindo com a argila, ligam-se aos hidróxidos de alumínio.

## 5.7 Investigação do sistema VTMS/GPTMS

### 5.7.1 Avaliação de filmes GPTMS/TEOS

A compatibilidade do GPTMS com a resina epóxi é notória e por isto este silano foi escolhido. A adição de TEOS a matriz sol-gel de VTMS propiciou vantajosas características aos filmes produzidos, por consequência a incorporação de TEOS a GPTMS foi estudada. Os espectros de EIS da liga revestida com filmes de TEOS/GPTMS com razão volumétrica de 2/2 são exibidos na Figura 55.

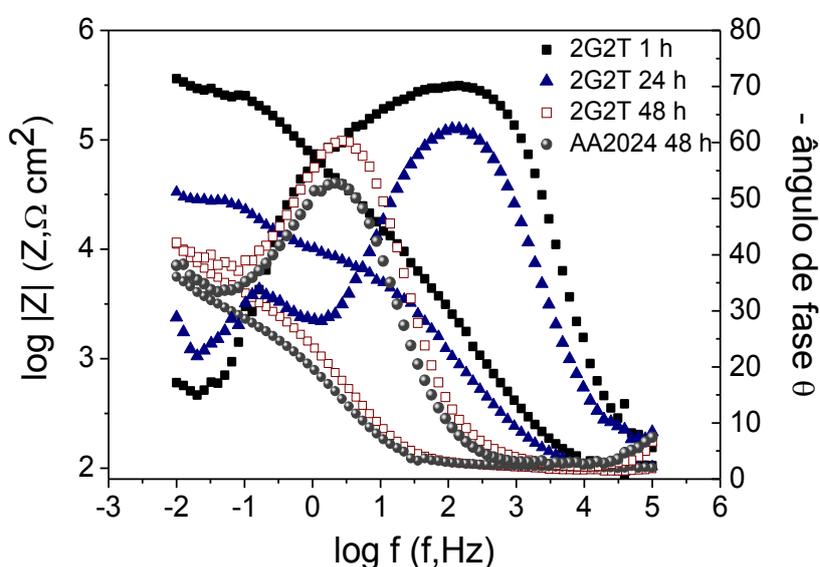


Figura 55: Espectros da liga de alumínio revestida com filmes TEOS/GPTMS com razão 2/2 após 1 h, 24 h e 48 h e da liga de alumínio não revestida após 48 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

O módulo total de impedância deste filme diminui uma ordem de grandeza de 1 h para 24 h de imersão e após 48 h atinge um valor próximo ao da liga não revestida, indicando sua ineficiência na proteção contra a corrosão. Assim, o precursor de sílica VTMS, que tem propriedades mais hidrofóbicas, foi combinado com GPTMS.

### 5.7.2 Avaliação da razão VTMS / GPTMS

O efeito da razão VTMS/GPTMS sobre o desempenho anticorrosivo foi investigado. Os diagramas de Bode da liga de alumínio revestida com filmes obtidos a partir de três razões VTMS/GPTMS até 48 h de exposição em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  são apresentados na Figura 56.

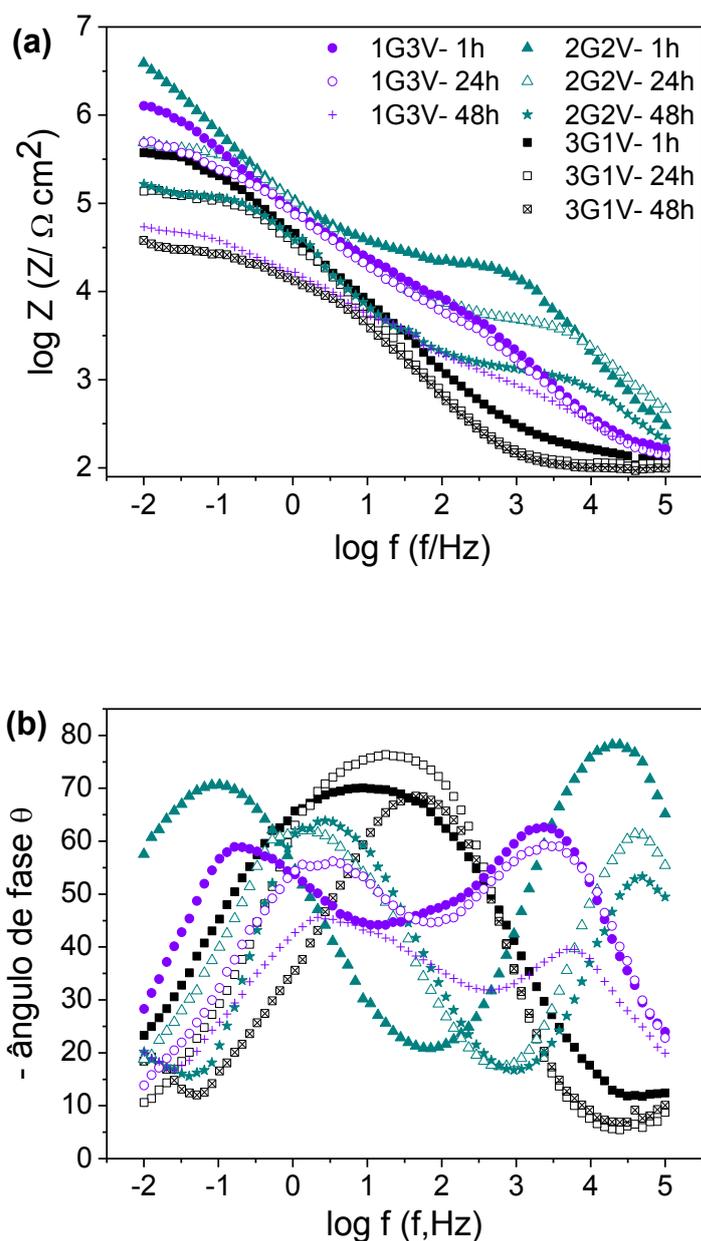


Figura 56: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 1G3V, 2G2V e 3G1V ((a) curva do  $\log |Z|$  e (b) curva do ângulo de fase ( $\theta$ ) em função de  $\log f$ ) após 1 h, 24 h e 48 h de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

O perfil dos diagramas de Bode é dependente da razão GPTMS/VTMS empregada. Os espectros após 1 h e 24 h para a liga revestida com os filmes 2G2V e 1G3V apresentam duas constantes de tempo aproximadamente em  $10^4$  Hz e  $10^{-1}/10^{-0.5}$  Hz. Já os espectros da amostra 3G1V exibem uma ampla constante de tempo centrada em 20 Hz, comportamento semelhante aos dos filmes compostos por 1% VTMS e 3% TEOS. Após 48 h um novo processo de relaxação é detectado a partir de 50 mHz para os três sistemas, sendo atribuído aos processos corrosivos provocados pela entrada de íons agressivos através dos poros e que acabam atingindo a superfície metálica [61]. Além disso, o aumento do tempo de exposição repercute na diminuição do valor máximo do ângulo de fase, tanto na alta como na média frequência e do módulo total de impedância para todos os filmes estudados, devido à degradação dos revestimentos em solução de cloreto.

Um circuito elétrico (CE), com dois processos de relaxação em paralelo foi utilizado para reproduzir os resultados experimentais da liga revestida com os filmes 2G2V e 1G3V após 1 h e 24 h de imersão. Este EC é representado por  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(R_{MF}CPE_{MF})])$ . Sendo que a constante de tempo na alta frequência ( $R_{AF}$  e  $CPE_{AF}$ ) pode estar relacionada com a rede de sílica e a constante de tempo na frequência média ( $R_{MF}$  e  $CPE_{MF}$ ) pode ser associada à camada intermediária. A simulação dos dados experimentais da amostra 3G1V foi realizada utilizando  $R_s(R_{MF}CPE_{MF})$ . Para 48 h de imersão os ECs foram modificados através da inclusão da impedância Warburg para modelar o processo de relaxação detectado em baixas frequências.

Os valores obtidos para  $R_{AF}$  e  $CPE_{AF}$  após 1 h de exposição em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl são  $17,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2/0,75 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  e  $25,35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2/0,019 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  para liga revestida com 1G3V e 2G2V. Para estas amostras  $R_{AF}$  diminui e  $CPE_{AF}$  aumenta com tempo de imersão, devido ao desenvolvimento de poros e fissuras na rede de sílica [61]. Depois de 24 h a liga revestida com 1G3V e 2G2V atinge valores de  $R_{AF}$  e  $CPE_{AF}$  de  $6,29 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2/0,46 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  e  $6,43 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2/0,024 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ , respectivamente.

O mesmo comportamento ocorre na média frequência. Para esta camada a resistência ( $R_{MF}$ ) atinge valores após 24 h/48 h  $487,4/ 55,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ;  $521,6 / 112,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $117,7 / 21,26 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para 1G3V, 2G2V e 3G1V, respectivamente. Os valores obtidos para  $CPE_{MF}$  após 24 h/48 h de imersão são  $3,09/17,09 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ ,  $2,35/4,69 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  e  $4,39/5,87 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  para as amostras 1G3V, 2G2V e 3G1V, respectivamente. Ademais, a liga revestida com

2G2V proporciona uma maior impedância Warburg ( $9,51 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) em comparação com as amostras 1G3V ( $3,75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) e 3G1V ( $5,28 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ).

Espectros de FT-IR foram coletados dos filmes sobre a liga de alumínio com as três razões de GPTMS/VTMS (Figura 57).

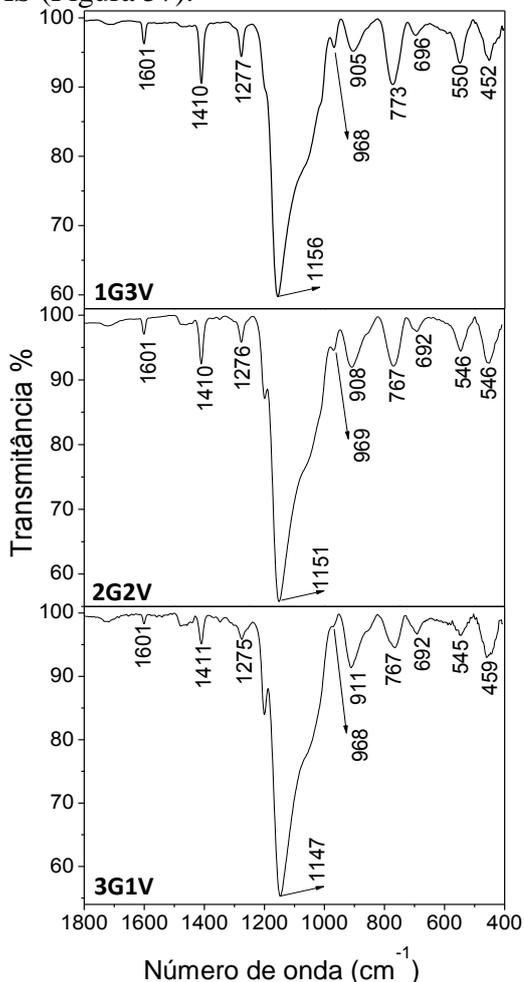


Figura 57: Espectros de FTIR-RA dos filmes 1G3V, 2G2V, 3G1V depositados sobre a liga AA2024.

Assim como detectado para os filmes de VTMS/TEOS a posição da banda relacionada ao estiramento assimétrico da ligação Si-O da rede de sílica (Si-O-Si) é modificada conforme a razão empregada. Ocorre um deslocamento para menores números de onda com o aumento da concentração de GPTMS, que tem sido atribuído, conforme descrito na sessão 5.2.1, a uma estrutura mais porosa com maiores ângulos Si-O-Si e comprimentos de ligações Si-O [42,124]. O estiramento simétrico, por sua vez, é detectado em torno de  $770 \text{ cm}^{-1}$ . Outras bandas referentes à rede de sílica são detectadas em  $550$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$ . As vibrações do grupo vinil do VTMS são observadas em  $1601$ ,  $1410$ ,  $1275$  e  $690 \text{ cm}^{-1}$  e foram associadas ao

estiramento C=C, deformações do grupo CH<sub>2</sub> e CH e *wag cis* de CH [130]. A banda em torno de 970 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento dos grupos silanóis [23,126]. Em relação aos espectros dos filmes VTMS/TEOS uma nova banda é detectada próximo de 910 cm<sup>-1</sup> e tem sido associada ao anel do grupo epóxi do GPTMS [58,60,152].

Imagens típicas de MEV dos filmes GPTMS/VTMS (Figura 58a) associadas aos espectros de EDX mostram uma distribuição não uniforme sobre a superfície metálica. As áreas mais claras das imagens correspondem a zonas nas quais o filme é muito fino, com uma elevada razão Al/Si no espectro de EDX (Figura 58b). Nas áreas mais escuras os filmes são mais espessos, acarretando um maior pico de Si no espectro de EDX (Figura 58c). A razão para a distribuição não uniforme ainda não está clara, provavelmente, a composição complexa da AA2024 dificulta uma deposição uniforme. Além disso, alguns aglomerados são encontrados na imagem MEV (Figura 58a). Zhong *et al.* [152] também observaram nas imagens MEV da liga de magnésio AZ91D revestida com filmes GPTMS/VTES pequenas aglomerações e relacionaram com a elevada viscosidade desta solução de partida.

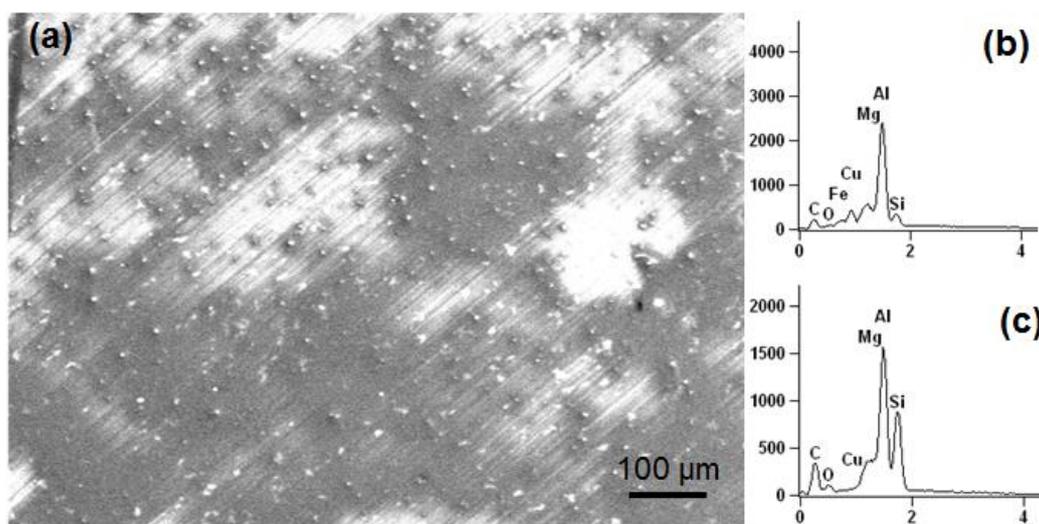


Figura 58: MEV da liga AA2024 revestida com 2G2V (a) e EDX das regiões claras (b) e escuras (c).

Depois da exposição à solução de cloreto por 48 h, imagens de MEV da liga revestida com as três razões GPTMS/VTMS foram obtidas (Figura 59). Assim como antes da imersão regiões mais escuras e mais claras estão presentes para as amostras 2G2V e 3G1V. Indistintamente nestas regiões existem grupos brancos irregulares. O espectro de EDX destes

grumos brancos mostra Al, O e Cl, sugerindo que correspondem aos produtos de corrosão. Para a liga revestida com 1G3V algumas fissuras são evidenciadas na superfície, as quais permitem que os agentes corrosivos atinjam a superfície metálica.

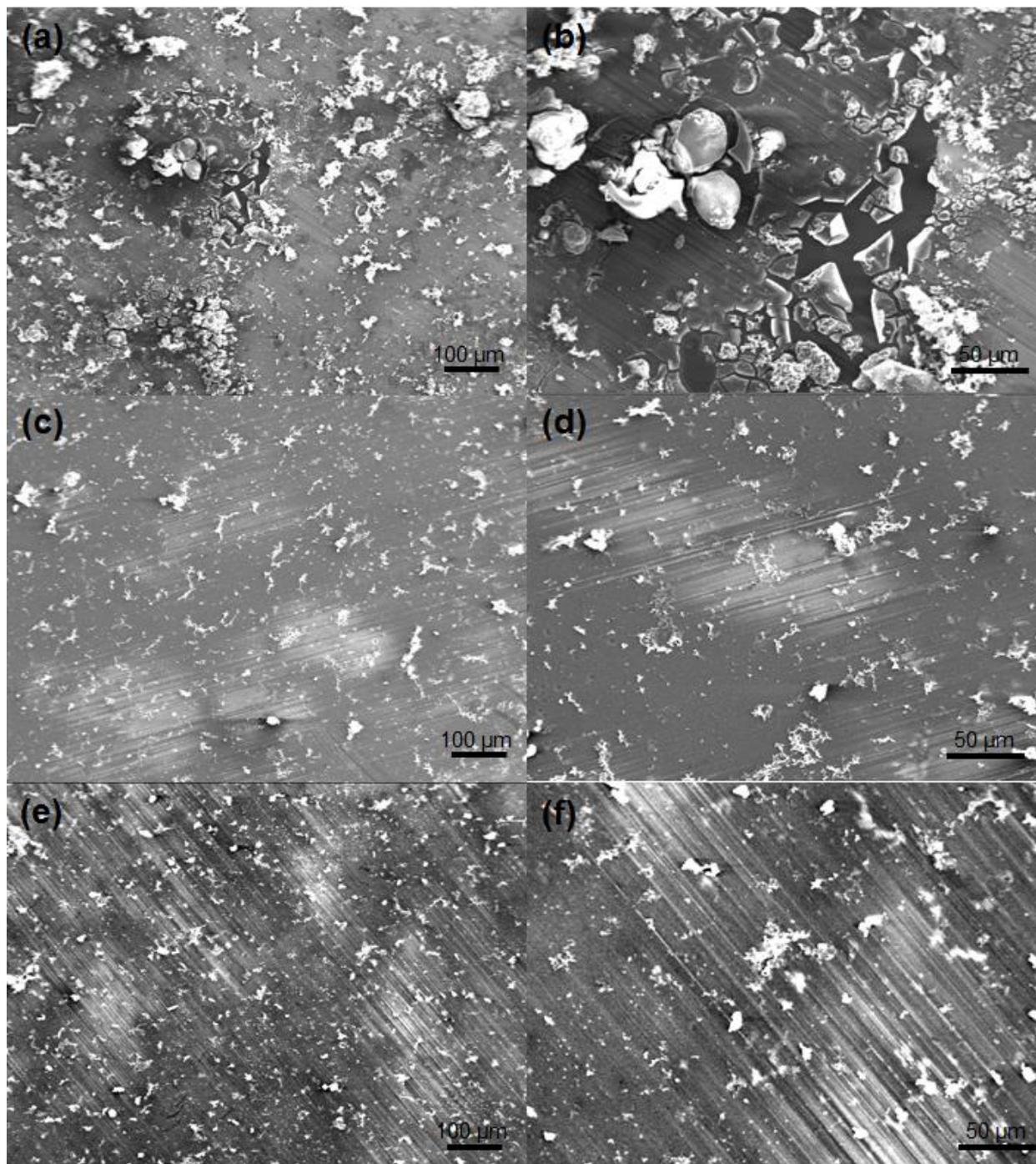


Figura 59: MEV da liga AA2024 revestida com 1G3V (a,b), 2G2V (c,d) e 3G1V (e,f) após 48 h de imersão.

As razões de Al/Si antes e após a imersão em solução de cloreto das zonas escuras e claras são mostradas na Figura 60. Os resultados SEM/EDX são concordantes com a análise de EIS, ou seja, o filme 2G2V propicia uma proteção mais eficaz contra a corrosão de AA2024.

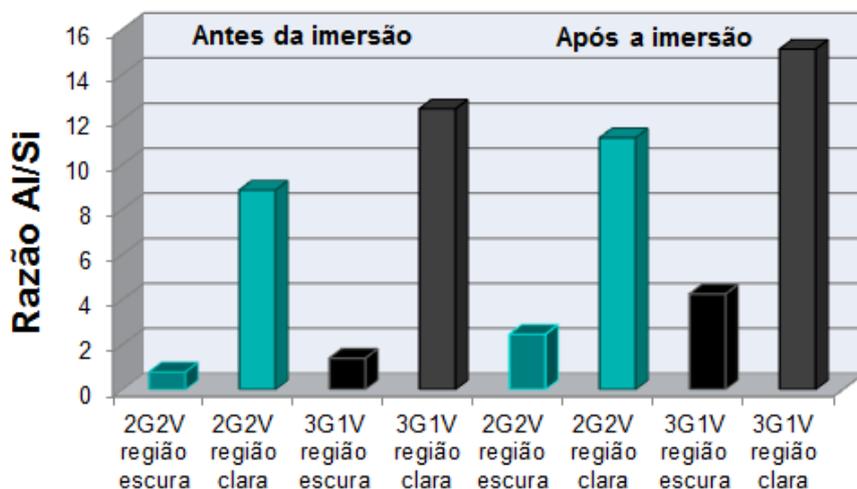


Figura 60: Razão Al/Si detectada em diferentes regiões dos filmes 2G2V e 3G1V antes e após 48 h de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$

### 5.7.3 Avaliação da incorporação de EDTPO na matriz GPTMS/VTMS

Após a escolha da melhor razão GPTMS/VTMS foi realizada a incorporação de EDTPO nesta matriz. As concentrações de EDTPO testadas foram  $3,75 \times 10^{-4}$ ,  $3,75 \times 10^{-5}$  e  $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Os filmes com melhor desempenho foram aqueles com  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sendo denominados 2G2VE5. Os diagramas de Bode das amostras 2G2VE5 e 2G2V são representados na Figura 61.

Os diagramas de EIS dos filmes contendo EDTPO são distintos dos filmes não modificados (2G2V). Para a liga revestida com 2G2VE5, após 24 h, podem ser observados dois processos de relaxação acoplados com máximo ângulo de fase em torno de  $10^3$  e  $10^1 \text{ Hz}$  após 24 h. Após 72 h a curva do ângulo de fase é ampla e centrada em 20 Hz, sendo que o ombro (em torno de  $10^3 \text{ Hz}$ ) não mais detectado, indicando uma maior sobreposição dos dois processos de relaxação. Os máximos valores de ângulo de fase para as amostras 2G2VE5 após

72 h e 7 dias são  $-70^\circ$  enquanto que para 2G2V o máximo ângulo de fase na média frequência atinge  $-60^\circ$  após 72 h, diminuindo para  $-55^\circ$ , depois de 7 dias. Observa-se claramente que os valores do módulo total de impedância são ligeiramente maiores para os filmes com EDTPO em relação ao filme 2G2V após 72 h. O terceiro processo de relaxação relacionado ao processo de corrosão é detectado para a amostra 2G2V após 48 h e somente após 7 dias para a liga revestida com 2G2VE5, evidenciando sua maior proteção contra corrosão.

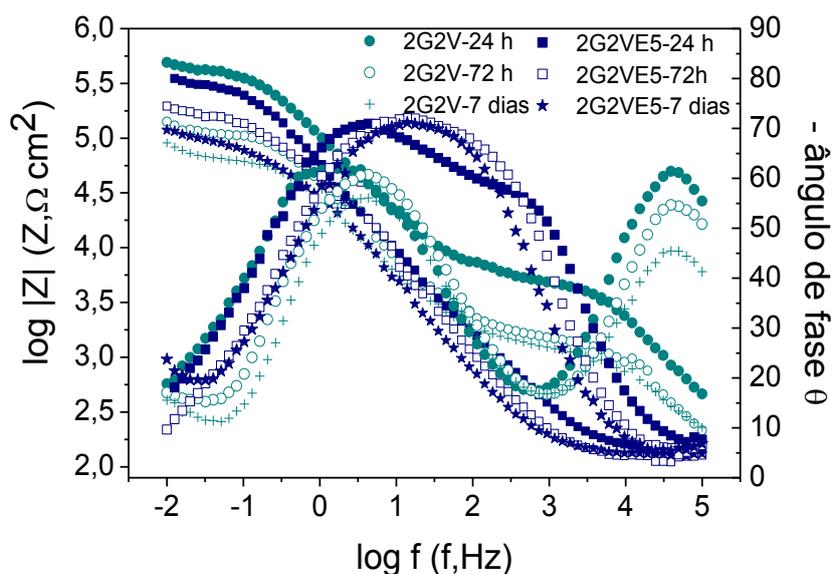


Figura 61: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2V e 2G2VE5 após 24 h, 72 h e 7 dias de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

No entanto, o aumento da proteção contra a corrosão com a incorporação de EDTPO na matriz sol-gel GPTMS/VTMS foi inferior ao verificado para o sistema VTMS/TEOS/EDTPO. A fim de entender esse comportamento surgem algumas hipóteses. A primeira: o pKa do ácido fosfônico precisar ser menor do que o ponto isoelétrico (IEP) do metal a ser revestido para que filmes ordenados de ácidos fosfônicos sejam formados [81]. O ponto isoelétrico da AA2024 não foi encontrado. Os corpos-de-prova da AA2024-T3 antes da imersão em soluções de partida foram submetidos a um pré-tratamento com ácido acético, que propicia uma redução da quantidade de Cu precipitado sobre a superfície e, conseqüentemente, um aumento da área superficial da matriz da liga [11]. Considerando que o IEP do alumínio é de 8,4 [43] e o pKa do ácido fosfônico é 4,5 a condição é satisfeita podendo ser excluída esta hipótese.

Outra possibilidade é a modificação na rede de sílica GPTMS/VTMS com adição de EDTPO. O anel epóxico do GPTMS abre através de catálise ácida. O pH medido para solução de partida 2G2V foi 4,74 enquanto que para a solução de partida 2G2VE5 foi de 4,15. Para investigar o efeito do pH nas características dos filmes obtidos uma solução de partida foi preparada sem EDTPO e o pH foi ajustado para 4,15 através da adição de ácido acético, sendo os filmes denotados como 2G2VAcA. Na Figura 62 são exibidos os diagramas de Bode para a liga de alumínio com os filmes 2G2VAcA após 24 h e 7 dias de exposição à solução de cloreto e da amostra 2G2VE5 após 7 dias. Assim como observado para a amostra 2G2VE5 a constante de tempo na alta frequência e na média frequência estão acopladas. O inferior desempenho das amostras 2G2VAcA é evidenciado pela antecipação de processo de relaxação em baixa frequências para 24 h, e além disso os valores do módulo total de impedância estão bem abaixo aos verificados para o sistema 2G2VE5.

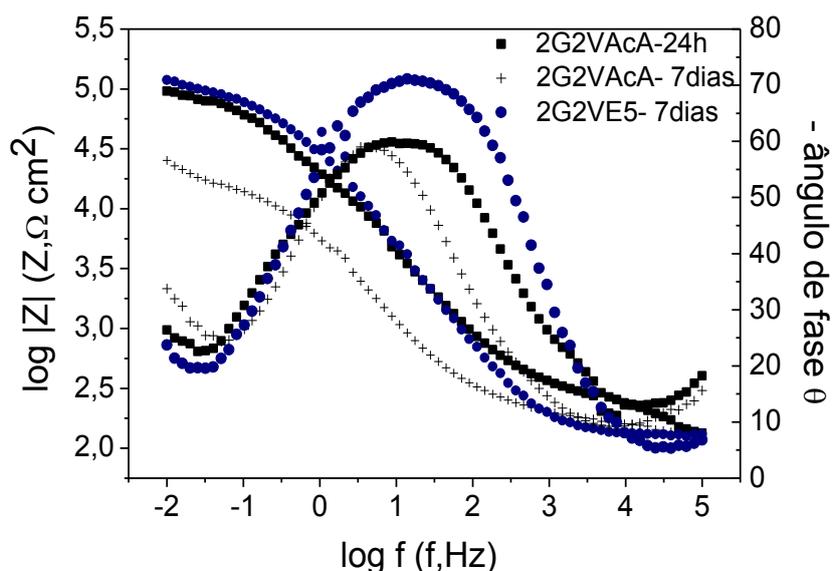


Figura 62: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2VAcA e 2G2VE5 após imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

A reação de abertura do anel epóxi pode formar dióis, alcóxi álcoois e produtos de poliéter [57]. Os produtos dióis adicionam hidrofiliabilidade à superfície da sílica, devido ao aumento do teor de grupamentos hidroxila e, conseqüentemente, tornam os filmes mais proeminentes a entrada de iniciadores de corrosão.

Presumivelmente, a ação do ácido fosfônico ocorre na camada intermediária com formação de ligações Al-O-P, que contribuem para aumentar a estabilidade deste filme. Mesmo com entrada de eletrólito facilitada pela rede hidrofílica produzida nestas condições a camada formada pelas ligações metal-fosfônico garante uma maior proteção anticorrosiva da liga de alumínio AA2024-T3.

#### 5.7.4 Avaliação das propriedades anticorrosivas com a adição de nanopartículas de sílica a matriz GPTMS/VTMS/EDTPO

Com o objetivo de melhorar as propriedades barreira nanosférica foi incorporada durante o processo sol-gel a matriz GPTMS/VTMS/EDTPO, sendo produzidos os filmes 2G2VE5-ns. A resposta eletroquímica da liga de alumínio revestida com 2G2VE5-ns ao longo do tempo de imersão foi acompanhada através de EIS (Figura 63). Os espectros das amostras 2G2V e 2G2VE5 após 72 h de imersão também foram incluídos.

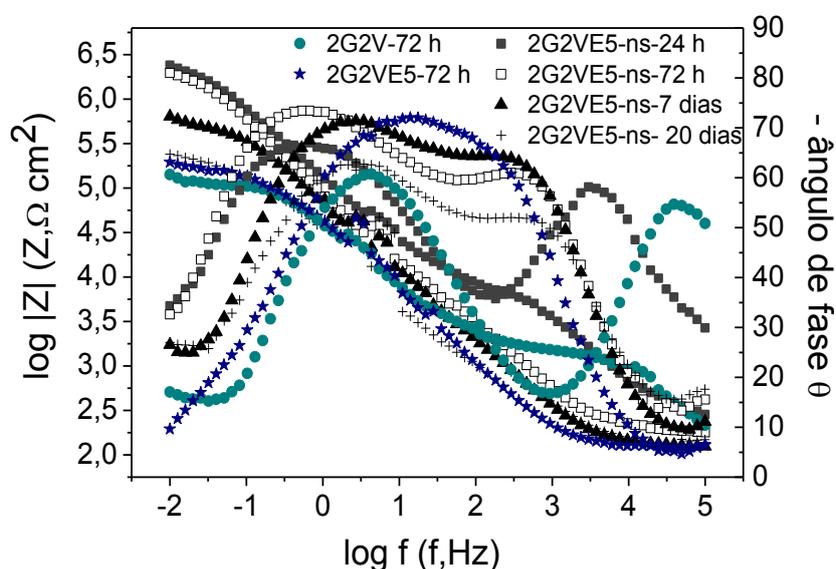


Figura 63: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 revestida os filmes 2G2VE5-ns, 2G2V e 2G2VE5 após imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

O espectro de impedância para a liga revestida com 2G2VE5-ns filmes apresenta após 24 h, o comportamento semelhante ao da amostra 2G2V. Comparando a evolução da curva do

ângulo de fase de 24 h para 72 h, pode-se perceber que ocorre a sobreposição de dois processos de relaxação. A tendência é o filme dopado com nanosílica apresentar um comportamento semelhante ao do filme 2G2VE5. Uma maior impedância total é alcançada para as amostras 2G2VE5-ns em todos os tempos de exposição. Outro aspecto interessante é que a amostra 2G2VE5-ns após 20 dias mostra o valor do módulo de impedância em baixas frequências ligeiramente superiores 2G2V e 2G2VE5 após 72 h de imersão.

Para melhor compreensão das características dos filmes gerados os dados experimentais para os três sistemas foram simulados através de circuitos equivalentes (CE). Para as amostras 2G2VE5-ns após 1 h e 24 h e para as amostras 2G2V o CE empregado é representado por  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(R_{MF}CPE_{MF})])$ . Para 2G2VE5-ns depois de 48 h e para amostras 2G2VE5 o CE utilizado foi  $R_s(C_{AF}[R_{AF}(R_{MF}CPE_{MF})])$ , a  $CPE_{AF}$  teve que ser alterada para uma  $C_{AF}$  por causa da limitação do software. Devido a degradação da camada de revestimento a constante de tempo  $R_{AF}CPE_{AF}$  foi excluída do CE após 7 dias para as amostras 2G2VE5. Para ajustar o processo de relaxação nas baixas frequências foi inserida uma impedância de Warburg. A evolução temporal dos parâmetros obtidos é exibida nas Figuras 64 e 65.

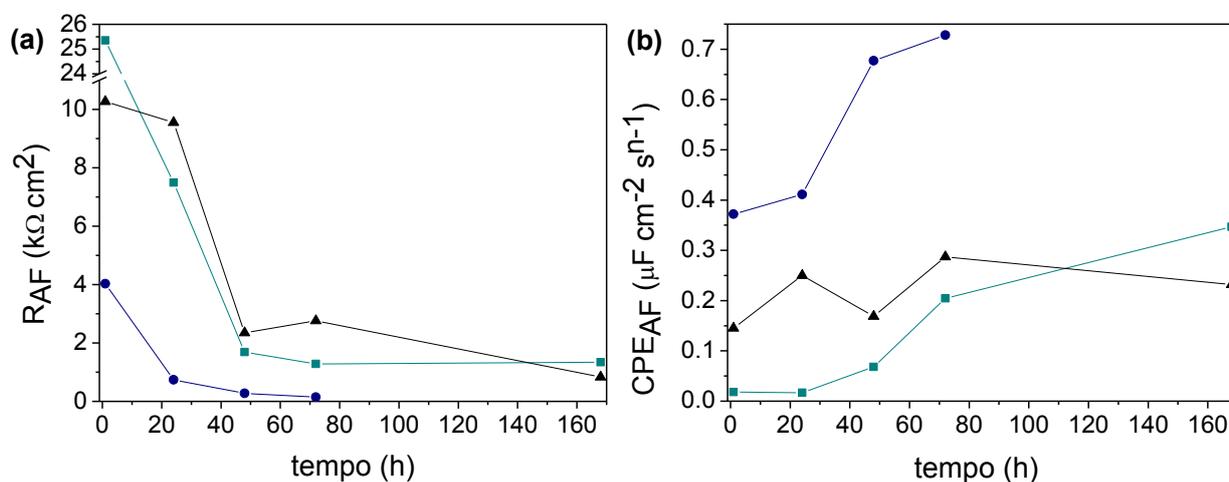


Figura 64: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) em alta frequência dos filmes 2G2V (■), 2G2VE5 (●), 2G2VE5-ns (▲) para diferentes tempos de imersão.

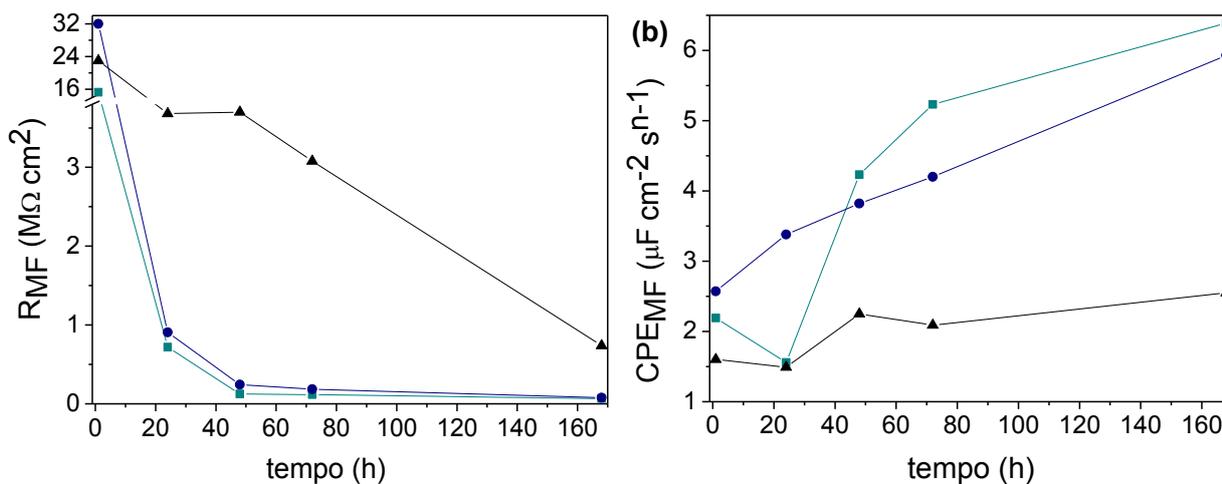


Figura 65: Evolução da resistência (a) e capacitância (b) em média frequência dos filmes 2G2V (■), 2G2VE5 (●), 2G2VE5-ns (▲) para diferentes tempos de imersão.

Os resultados da simulação evidenciam o melhor desempenho do sistema 2G2VE5-ns. A liga revestida com 2G2VE5 possui menores valores de  $R_{AF}$  e maiores valores de  $C_{AF}$  que a liga revestida com 2G2V, confirmando que a rede de sílica gerada não oferece um bom caráter protetor. A incorporação de sílica nanométrica ao sistema GPTMS/VTMS/EDTPO (2G2VE5) faz com que os filmes produzidos atinjam valores de capacitância e resistência na alta frequência similares aos dos filmes GPTMS/VTMS (2G2V). A melhoria das características da rede de sílica de 2G2VE5-ns repercute em maiores valores de  $R_{MF}$ . Estes resultados apontam que uma atuação eficiente do ácido fosfônico está aliada a uma rede de sílica com boas propriedades barreira.

## 5.8 Investigação do sistema completo: filme de silano e pintura

Levando em consideração os resultados obtidos com os diferentes silanos e com a incorporação de fosfônico, argila e nanopartículas. Os filmes sol-gel 3% VTMS e 1% TEOS (3V) foram escolhidos para avaliar a ação de precursores de sílica num sistema de pintura epóxi. Já a ação do ácido fosfônico no sistema de pintura epóxi foi avaliada através do pré-tratamento 3VE5, ou seja, 3% VTMS e 1% TEOS com  $3,75 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$  EDTPO. Foram investigadas as potencialidades destes sistemas como promotores de adesão e sua compatibilidade com a tinta epóxi comercial visando a proteção anticorrosiva da AA2024-T3.

As imagens transversais de MEV da liga revestida com a pintura revelam uma espessura em torno de  $76.9 \mu\text{m}$  para a camada de tinta (Figura 66). Também é possível perceber que a tinta anticorrosiva, como esperado, contém vários aditivos e cargas com estruturas lamelares e globulares, os quais visam aumentar as propriedades barreira da pintura.

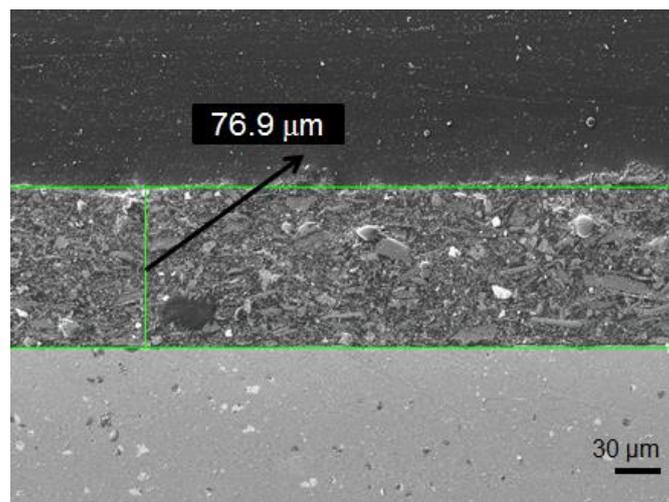


Figura 66: Microscopia transversal da pintura epóxi sobre a liga de alumínio 2024-T3.

### 5.8.1 Ensaios acelerados de corrosão

Com o intuito de verificar a performance anticorrosiva foram realizados testes acelerados de corrosão utilizando o robô do laboratório IMEM. Quatro sistemas foram avaliados: liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial, liga de

alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial, liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA. Após diferentes tempos foram registradas fotos das placas com um risco vertical submetidas aos ensaios acelerados. Este risco vertical constitui uma falha artificialmente produzida na pintura. Nas Figuras 67 a 70 são mostradas as fotos das amostras após 6, 15 e 30 e 60 dias de ensaios acelerados de corrosão.

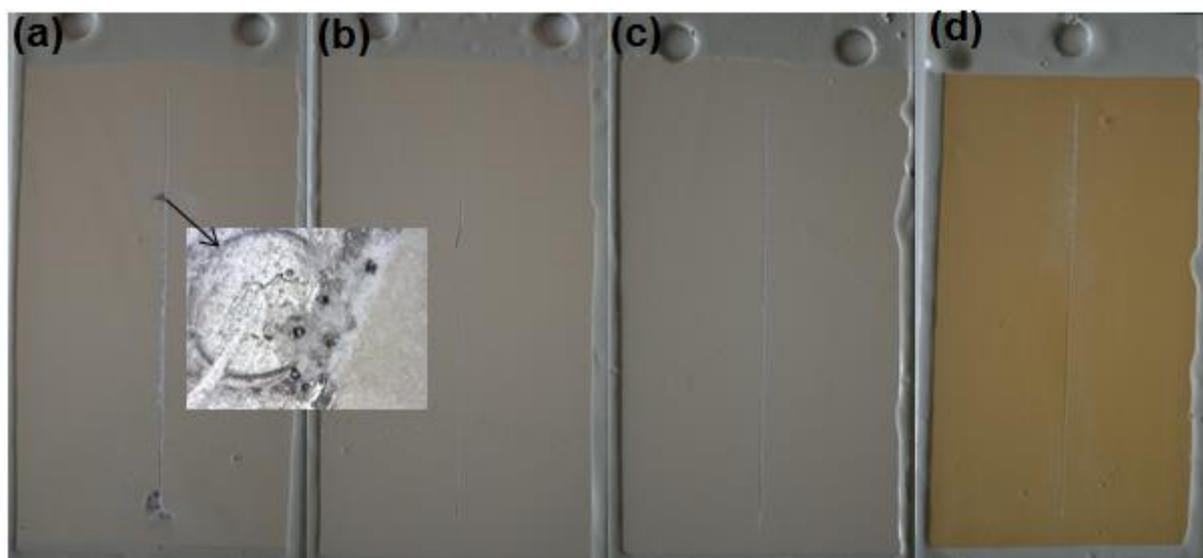


Figura 67: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 6 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão. No *insert* há a imagem de microscopia óptica mostrando os pites que ocorrem na região delaminada da liga que foi somente polida antes da pintura com epóxi.

Sinais da degradação da pintura para a liga pintada após somente o polimento mecânico ocorrem após 6 dias de ensaios acelerados (Figura 67), entretanto a área delaminada em torno do risco vertical é muito pequena. Nesta região são observados pites com o auxílio do microscópio óptico. Para os outros três sistemas não é perceptível qualquer alteração em relação às placas antes da submissão aos ensaios acelerados.

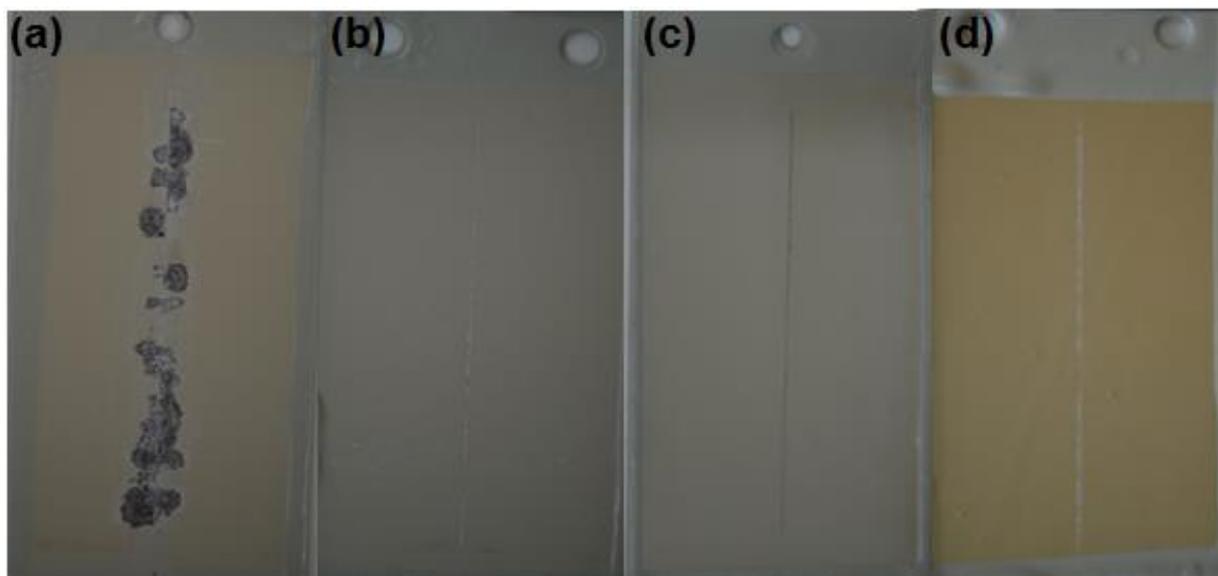


Figura 68: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 15 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

Como o aumento do tempo de exposição para 15 dias a área delaminada da pintura cresce significativamente para a liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (Figura 68). Os demais sistemas não apresentam delaminação.

Após 30 dias de ensaios acelerados a corrosão é intensa para a amostra revestida com epóxi cujo pré-tratamento foi somente o polimento (Figura 69). Para os outros sistemas ocorre o depósito de cloreto de sódio sobre os riscos verticais. Possivelmente, nestes riscos, ou seja, nas regiões de falha da pintura a corrosão da liga ocorre.

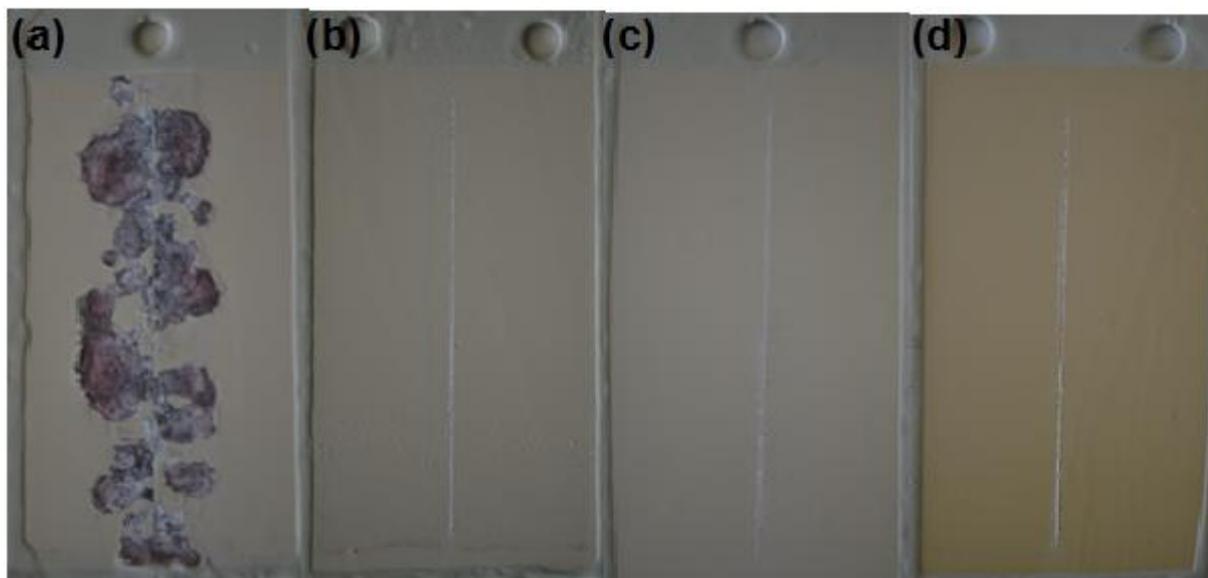


Figura 69: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

As bolhas decorrentes da penetração do eletrólito por baixo da tinta podem ser observadas na Figura 70 (a-d). Como resultado desta penetração verifica-se após 60 dias que a corrosão da liga para a amostra somente polida se alastra por uma grande área, sendo que a coloração avermelhada deve-se à deposição de cobre sobre a superfície metálica. Isto está de acordo com o mecanismo de corrosão porostposto para a AA2024, no qual primeiramente ocorre a dissolução preferencial de Al e Mg dos intermetálicos da liga, resultando em uma estrutura porosa de cobre, e, posteriormente há a redeposição do cobre sobre diferentes pontos da superfície [3] (Figura 70e). Para a liga recoberta com silano e, posteriormente, com camada de pintura neste tempo de exposição é observada a delaminação em alguns pontos em torno do risco vertical.

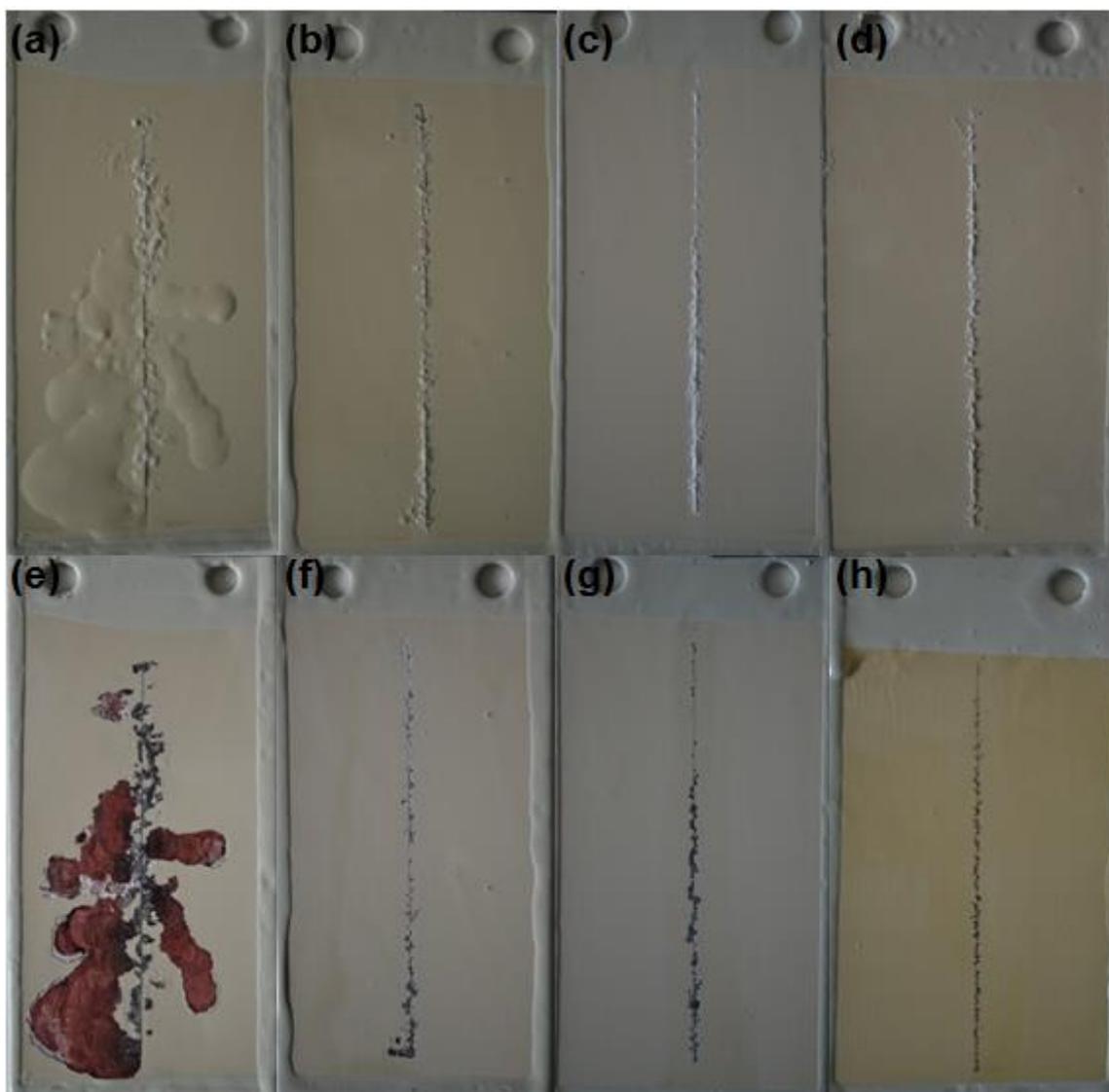


Figura 70: Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a,e), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b,f), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c,g) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d,h) após 6 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão. A série a-d consiste das placas revestidas antes da retirada da tinta e a série (e-h) após a retirada na tinta nas regiões delaminadas.

Imagens de microscopia óptica dos quatro sistemas em estudo após 60 dias de ensaios acelerados são apresentadas na Figura 71. Pode-se verificar que a para a liga somente polida há um intenso e profundo ataque. Já para os corpos-de-prova previamente tratados com silano a corrosão aparece em algumas regiões em torno do risco vertical, mas encontra-se nos estágios iniciais. Estes resultados indicam a excelente ação da camada de silano em combinação ou não com polímero condutor incorporado na pintura epóxi.

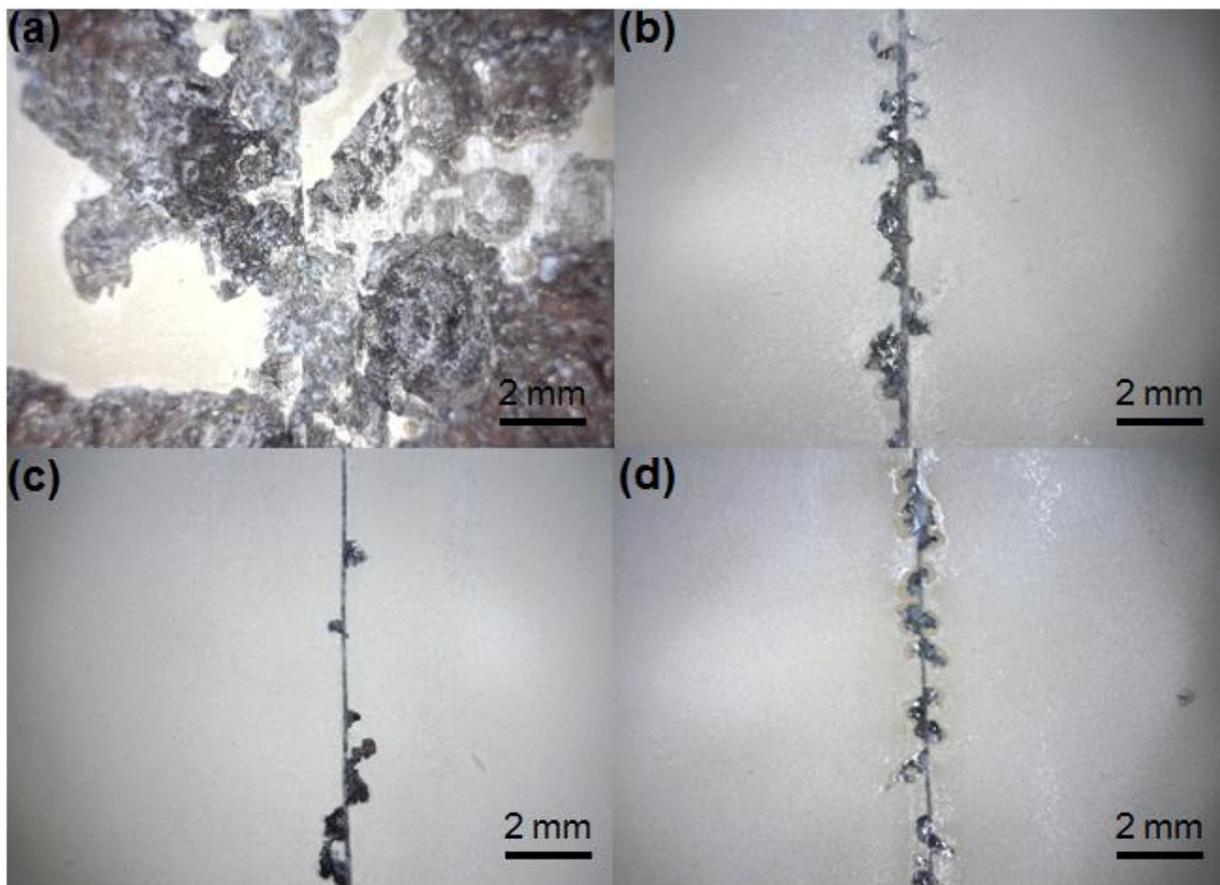


Figura 71: Microscopia óptica da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (d) após 6 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

### 5.8.1.1 Avaliação da área corroída

A quantificação da área corroída é mostrada na Figura 72. O percentual de área corroída para a liga polida e revestida com epóxi aumenta quase quatro vezes de 15 dias para 30 dias de ensaios de corrosão acelerada, e após 60 dias tem apenas um pequeno aumento. Já para os sistemas pré-tratados com silano apenas após 60 dias que é detectada a corrosão fora do risco vertical. Neste tempo de imersão o percentual corroído é 1,3%, 0,8% e 0,9% para os sistemas 3V/epóxi, 3VE5/epóxi e 3V/epóxi contendo P3TMA, evidenciando a benéfica ação destes pré-tratamentos.

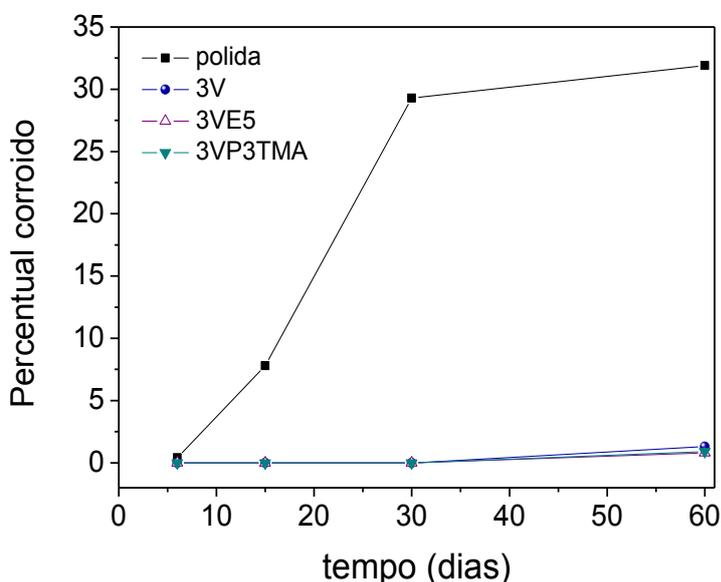


Figura 72: Percentual de área corroída da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida a diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.

### 5.8.1.2 Análise microscópica das placas após ensaios acelerados de corrosão

Análises de MEV da sessão transversal da liga de alumínio polida e revestida com a pintura epóxi comercial e da liga de alumínio revestida com 3V e com a pintura epóxi comercial após 30 dias de ensaios acelerados de corrosão são apresentadas na Figura 73.

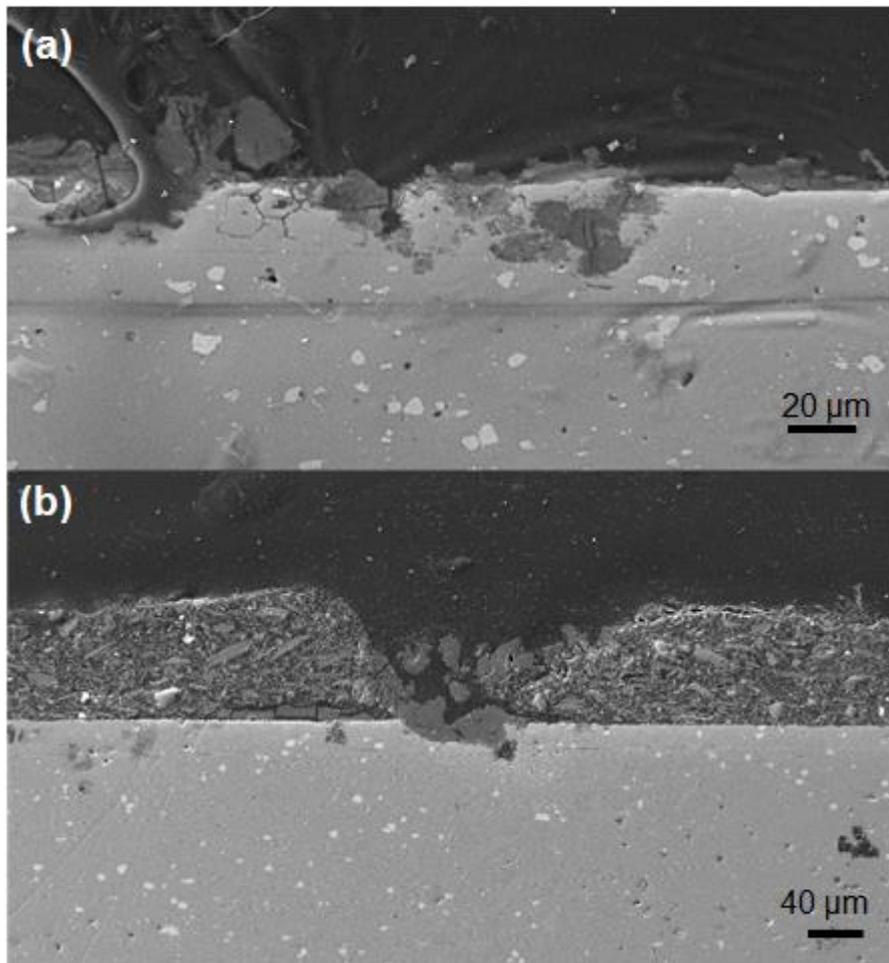


Figura 73: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a) e da liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

A camada de pintura não é mais visível nas imagens da MEV da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (Figura 73a). Nesta imagem pode-se perceber que a corrosão da liga em algumas regiões atinge a profundidade de 20  $\mu\text{m}$ . Na imagem da região em torno do risco vertical da liga de alumínio revestida com 3V e com pintura epóxi comercial (Figura 73b) pode ser constatado que o eletrólito se infiltrou abaixo da camada de pintura, provavelmente, devido à hidrólise das ligações metalosiloxano permitindo um acesso direto ao substrato metálico. Após o aumento desta região do sistema 3V/epóxi foi realizada a análise de EDX (Figura 74). Os espectros de EDX das estruturas de coloração acinzentada (ponto 1) revelaram que correspondem a produtos de corrosão,

geralmente,  $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$  e  $\text{Al(OH)Cl}_2$  [153]. O ponto 2 corresponde a liga de alumínio 2024 e o ponto 3 a uma zona na qual a resina utilizada para embutir as amostras é detectada. Provavelmente, a preparação da amostra danificou esta zona. Nas imagens de microscopia óptica não foi observado a degradação do sistema 3V/epóxi após 30 dias de ensaios acelerados. Assim fica evidenciada a importância da realização de MEV/EDX na caracterização dos sistemas sob investigação.

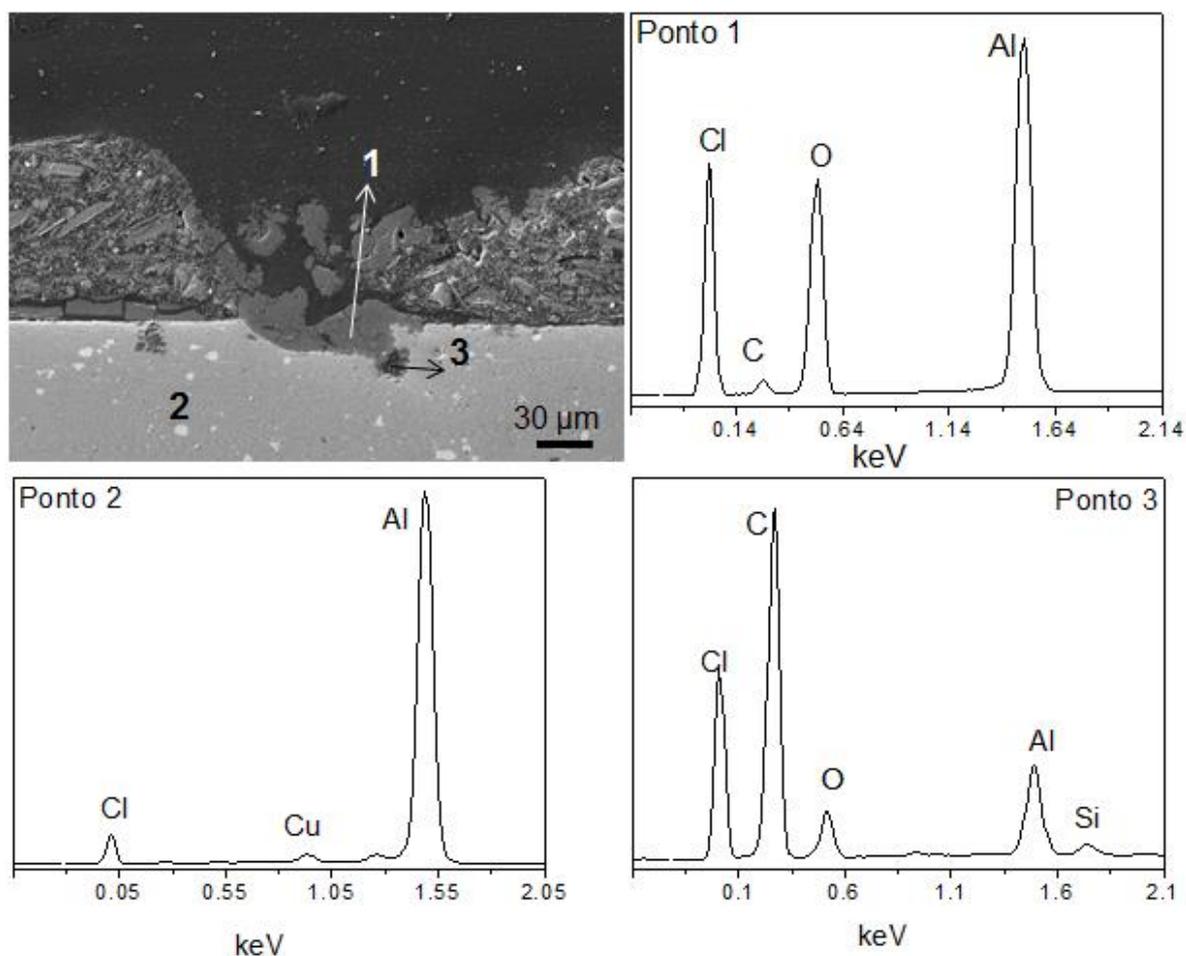


Figura 74: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão e os respectivos espectros de EDX de diferentes pontos da imagem.

Imagens de MEV da sessão transversal de outras regiões da liga somente polida e revestida com epóxi (Figura 75) revelam que a superfície é bem irregular. Em alguns pontos

os produtos de corrosão estão presentes e abaixo deles há uma intensa corrosão. Além de ser detectada corrosão intergranular conforme reportado em prévios trabalhos para a AA2024-T3 [4,17].

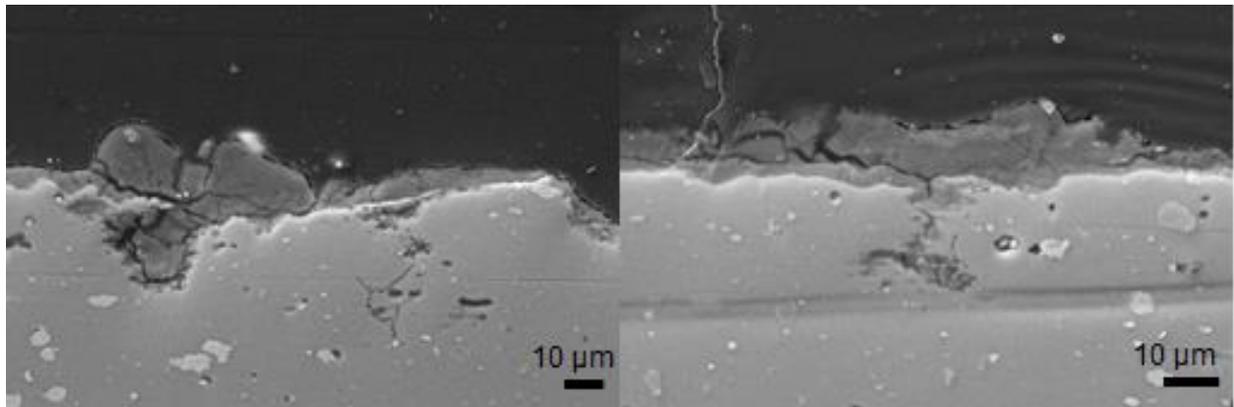


Figura 75: Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

Após a ampliação da região da Figura 73a foi realizado o mapeamento composicional (Figura 76). Os pequenos pontos esbranquiçados na imagem de MEV correspondem a partículas intermetálicas enriquecidas em Cu, Mg, Mn e Fe. Dois tipos de partículas intermetálicas foram detectados: Al-Cu-Mg e Al-Cu-Mn-Fe. A maior concentração de Cl ocorre nas regiões nas quais domina o oxigênio. Assim como para o sistema 3V/epóxi estas regiões correspondem a produtos de corrosão.

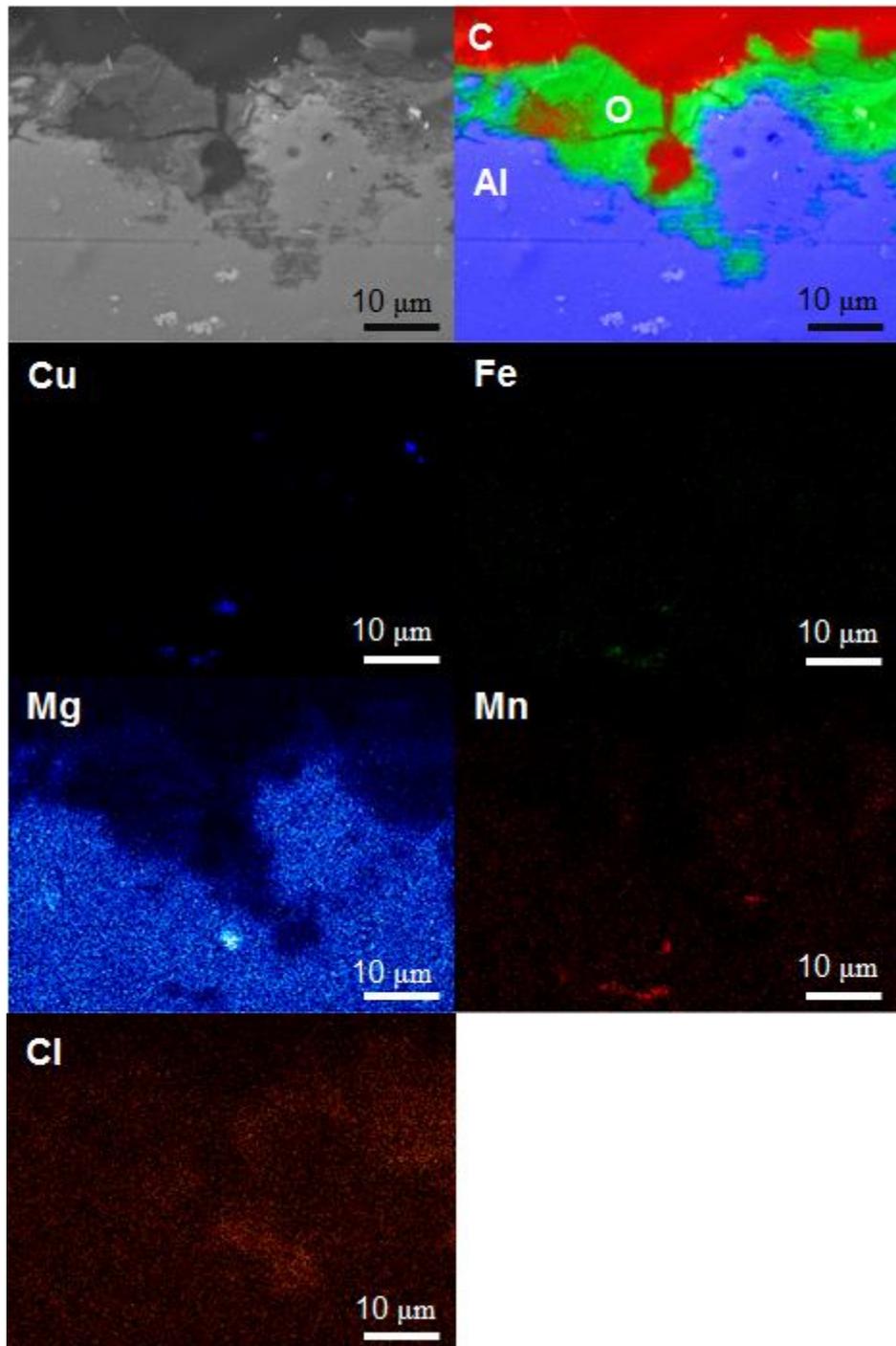


Figura 76: Microscopia eletrônica de varredura após o corte transversal da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão e mapas de EDX para os diferentes elementos.

### 5.8.2 Ensaio de adesão

A influência do pré-tratamento da liga de alumínio com os filmes 3V e 3VE5 na adesão da tinta epóxi comercial foi avaliada através de dois métodos. O primeiro consiste de testes de adesão a seco e após a imersão em solução 3,5% NaCl (adesão úmida) utilizando o método pull-off. O segundo corresponde à medida da distância de delaminação da pintura a partir da falha artificial produzida na superfície após a imersão. Os mesmos testes foram realizados para a liga de alumínio com filmes 3V e após revestida com tinta epóxi comercial com incorporação de polímero condutor P3TMA.

Na Figura 77 é apresentada a máxima distância na qual a pintura foi delaminada em cada lado do risco vertical em função do tempo de imersão para os quatro sistemas estudados.

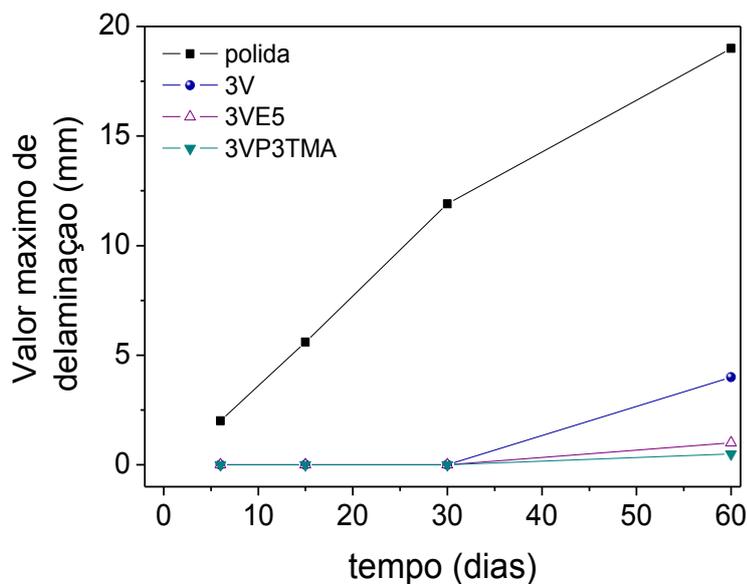


Figura 77: Percentual de área corroída da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida a diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.

Os dados apresentados na Figura 75 evidenciam a melhor adesão dos sistemas previamente revestidos com camada de silano, sendo que o pré-tratamento com 3VE5 e a amostra 3V revestida com tinta epóxi contendo polímero condutor P3TMA foram as mais eficientes. Resultados similares foram encontrados através do método de pull-off. A análise

dos dois métodos revela que os filmes 3V e 3VE5 funcionam como promotores de adesão da tinta epóxi comercial.

### 5.8.3 Ensaio eletroquímico

O comportamento eletroquímico dos quatro sistemas de pintura foi acompanhado através de EIS. Os diagramas de Bode obtidos após 120, 180 e 250 dias são apresentados nas Figuras 78 e 79.

Os diagramas para os sistemas 3V/epóxi, 3VE5/epóxi e 3V/epóxi com P3TMA são caracterizados por um processo de relaxação num amplo espectro de frequência em todos os tempos avaliados, não sendo possível detectar separadamente o processo de relaxação devido ao filme de sílica. A elevada espessura da camada de pintura pode ser a responsável pela não detecção dos outros processos de relaxação. O módulo de impedância total alcança  $10^{9,5} \Omega \text{ cm}^2$  para a liga pré-tratada com silano e pré-tratada com silano e ácido fosfônico após 120 dias de imersão e permanece constante até 250 dias.

Para a liga polida e revestida com epóxi o valor de módulo total de impedância é de  $10^{8,5} \Omega \text{ cm}^2$ , após 120 dias, uma ordem de grandeza inferior aos demais sistemas. Em tempos de imersão menores a liga polida e revestida com epóxi apresenta um comportamento muito semelhante às outras amostras. Neste tempo de imersão deve ocorrer a penetração de eletrólito até a interface metal/tinta resultando na queda do módulo de impedância total. Após 180 dias, três processos de relaxação são visíveis no diagrama de Bode da liga polida e revestida com epóxi e o módulo de impedância total diminui para  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  e passado 250 dias atinge  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ , revelando a degradação do sistema de pintura.

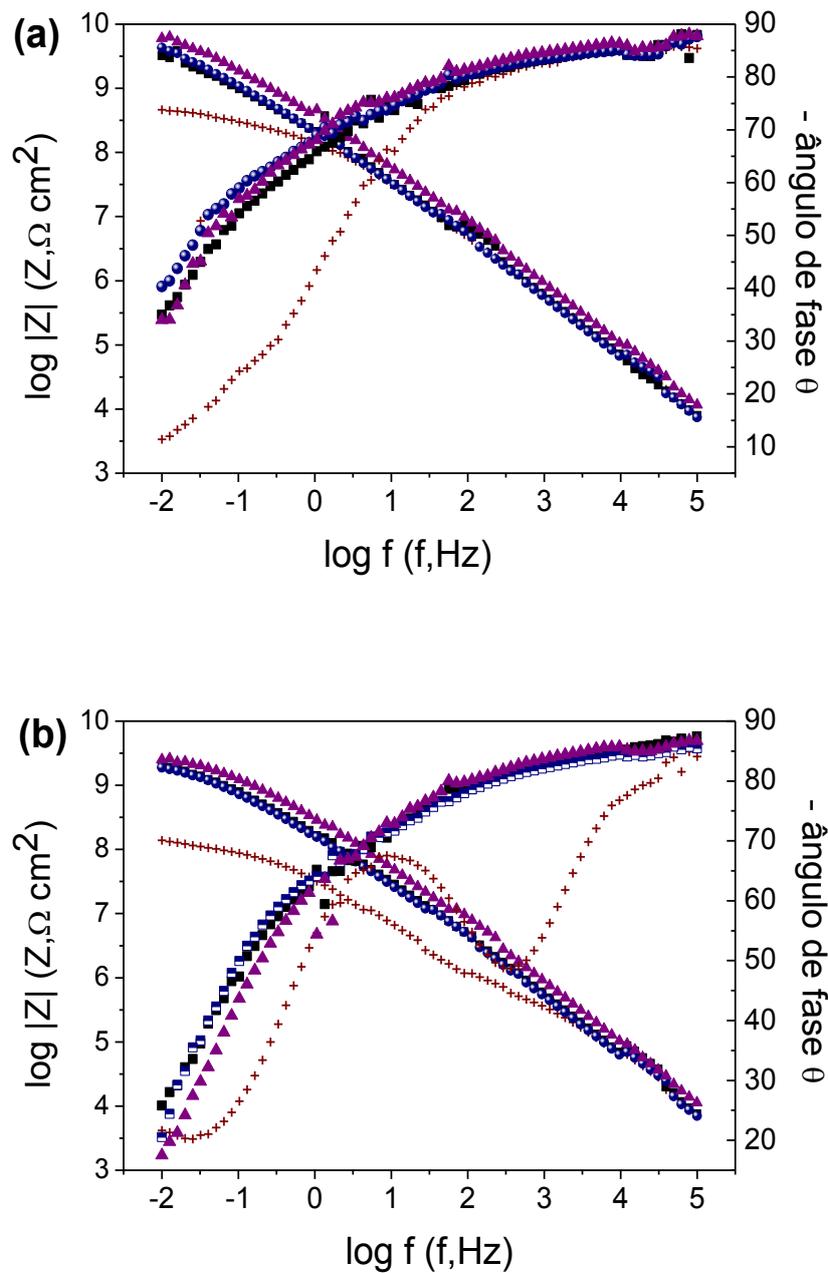


Figura 78: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (■), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (●) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (▲) após 120 dias (a) e 180 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%.

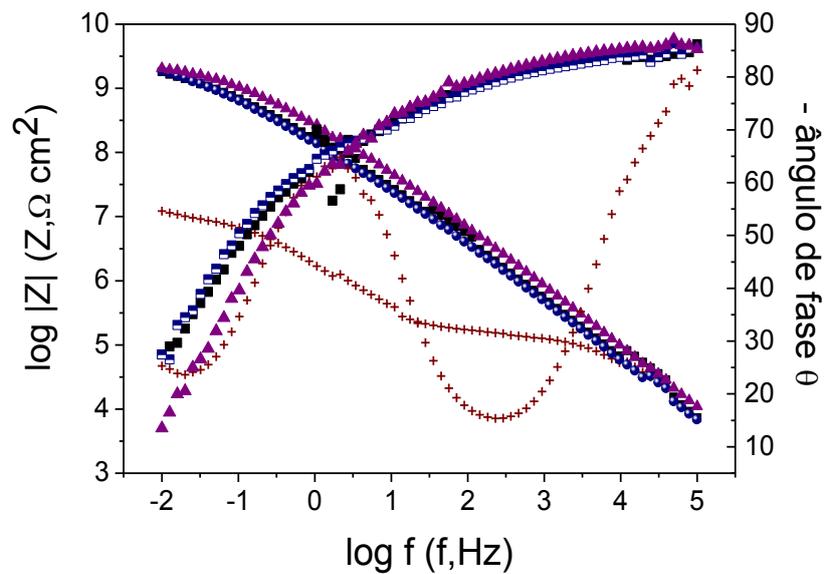


Figura 79: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (■), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (●) e liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial dopada com polímero condutor P3TMA (▲) após 250 dias de imersão em NaCl 3,5%.

Os resultados obtidos demonstram a eficaz ação dos filmes VTMS/TEOS e VTMS/TEOS/EDTPO como promotores de adesão e sua ação anticorrosiva. A incorporação de P3TMA na tinta epóxi comercial combinada com pré-tratamento com VTMS/TEOS também possibilitou uma melhoria, a qual foi detectada pela menor delaminação frente ao sistema somente pré-tratado com VTMS/TEOS.

## 6. Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o desenvolvimento de revestimentos protetores utilizando silanos funcionalizados. Em busca de revestimentos ambientalmente corretos foi avaliada a redução da concentração de etanol nas soluções de partida de 90% para 50%. Os resultados obtidos mostraram que uma maior proteção contra a corrosão foi alcançada com a solução de partida utilizando 50% etanol, 46% de água e 4% de silano. A influência da razão VTMS/TEOS sobre desempenho dos revestimentos na proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 foi estudada. As análises de IR mostraram um deslocamento do estiramento assimétrico Si-O-Si para menor número de onda com o aumento da concentração de VTMS na matriz sol-gel híbrida VTMS/TEOS, o que sugere um aumento da porosidade da rede de sílica. Por outro lado, o aumento da proporção VTMS produz filmes mais hidrofóbicos. A ação sinérgica entre a hidrofobicidade e a porosidade foi obtida com a amostra de 3V (3% VTMS/1% TEOS), resultando em maior proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024 conforme determinado por EIS. No entanto, de acordo com os resultados de MEV/EDX, os filmes produzidos não são uniformes, prejudicando sua eficiência anticorrosiva.

Os resultados de EIS e MEV/EDX mostraram que a adição de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fosfônico (EDTPO) à matriz VTMS/TEOS permitiu uma efetiva proteção contra a corrosão da AA2024-T3. A formação da rede de sílica e de ligações Si-O-Al foram detectadas por XPS para o sistema sol-gel híbrido com e sem EDTPO. Além disso, os dados de XPS sugeriram que o fósforo está localizado próximo a superfície metálica, formando ligações Al-O-P. Estas ligações Al-O-P combinadas com a ação da rede de sílica, podem ser as responsáveis pelo excelente comportamento anticorrosivo dos filmes 3VE5.

A adição de argilas na matriz VTMS/TEOS afeta positivamente o desempenho anticorrosivo dos filmes sol-gel sobre a liga de alumínio AA2024-T3. Foi mostrado que as propriedades barreira obtidas com estes filmes são dependentes da concentração e do tipo de montmorilonita utilizada. As análises de MEV/EDX e AFM indicaram que a menor concentração de montmorilonita ( $22 \text{ mg L}^{-1}$ ) permite a formação de um revestimento mais uniforme sobre a superfície metálica. Os ensaios de EIS revelaram que a proteção contra a corrosão dos filmes sol-gel com incorporação de montmorilonita modificada com sal de

amônio quaternário foi superior ao dos filmes com a montmorilonita não modificada. Além disso, depois de 7 dias, o módulo total de impedância foi pelo menos uma ordem de magnitude maior para as amostras 3V-2230B do que para as outras amostras investigadas, o que indica o maior desempenho anticorrosivo deste filme.

A incorporação simultânea de EDTPO e montmorilonita na matriz híbrida VTMS/TEOS resultou em filmes que proporcionaram uma melhor proteção contra corrosão em relação aos filmes 3V. No entanto, o desempenho foi inferior aos filmes dopados com EDTPO (3VE5) e dopados com montmorilonita 30B (3V-2230B). As imagens de MEV combinadas com a análise dos espectros de EDX revelaram a deposição de aglomerados enriquecidos em fósforo sobre a superfície metálica. Tais aglomerados podem gerar regiões pelas quais a entrada de eletrólito é facilitada e diminuem a proteção contra a corrosão.

A ação protetora conferida por redes de sílica produzidas, a partir de VTMS e GPTMS, em diferentes proporções, foi investigada em soluções 50% etanol, 46% de água e 4% de silano. Constatou-se que a razão entre estes silanos drasticamente afeta a resposta eletroquímica dos filmes depositados sobre a liga, apresentando melhor desempenho os filmes 2G2V (2% GPTMS 2% VTMS). Maiores valores de resistência foram obtidos para a liga revestida com filmes com a incorporação do ácido fosfônico EDTPO. A melhora das propriedades barreira do revestimento foi alcançada através da adição de sílica nanométrica.

O revestimento da liga de alumínio com os filmes 3V e 3VE5 prévio à camada de pintura epóxi possibilitou uma melhoria na adesão e proteção contra a corrosão em relação a liga somente polida. Desta forma, ficou comprovada a ação da rede de sílica contendo ou não ácido fosfônico na interface com a pintura. A adição de polímero condutor na pintura epóxi também contribuiu para aumentar o caráter protetor do sistema de pintura.

A melhoria observada no desempenho anticorrosivo com a adição de uma concentração adequada de compostos fosfônicos em uma matriz de sol-gel abre uma nova perspectiva tecnológica no desenvolvimento de filmes com menor impacto ambiental e que forneçam melhor proteção contra a corrosão a partir de precursores de sílica de baixo custo. Além disso, esta estratégia permite a formação de um sistema de pintura modificado ou não com polímero condutor que propicia uma proteção anticorrosiva superior à obtida na ausência de silanos.

## 6. Conclusions

This study evaluated the development of protective coatings using functionalized silica precursors. In the search for environmentally friendly coatings was evaluated the reducing of the ethanol concentration in the starting solutions from 90% to 50%. The results showed that greater corrosion protection was achieved with the starting solution using 50% ethanol, 46% water and 4% silane. The influence of the variation of the VTMS/TEOS ratio on the performance of coatings for corrosion protection was studied. The IR data showed the shift to lower wavenumber of the Si–O–Si asymmetric stretching induced by the increase in the VTMS concentration in the VTMS/TEOS sol–gel hybrid matrix, which suggests an enhancement of the porosity in the silica network. On the other hand, the augmentation of VTMS proportion in the film causes the increase of the hydrophobicity. The synergic action between the hydrophobicity and the porosity was obtained with sample 3V (3% VTMS/1% TEOS), which resulted in improved corrosion protection, as determined by EIS. Nevertheless, according to the SEM/EDX results, the generated films are not uniform impairing their anticorrosive efficiency.

EIS and SEM/EDX results revealed effective corrosion protection of AA2024-T3 by the addition of  $3.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphonic acid (EDTPO) to a VTMS/TEOS matrix. The formation of the silica network and Si–O–Al linkages were indicated by XPS for the hybrid sol–gel systems with and without EDTPO. Moreover, XPS data suggested that the phosphorous is localized close to the metallic surface, thereby forming P–O–Al linkages. The P–O–Al linkages, combined with the action of the silica network, may be responsible for the excellent anticorrosive behavior of the 3VE5 films.

The addition of clays into VTMS/TEOS matrix positively affects the anticorrosive performance of sol-gel films on aluminum alloy AA2024-T3. It was shown that the barrier properties achieved with these films was dependent of montmorillonite concentration and type of montmorillonite employed. SEM/EDX and AFM analysis indicate that the lowest concentration of montmorillonite (i.e.  $22 \mu\text{g L}^{-1}$ ) enables a more uniform coverage of the surface. The EIS assays revealed that the corrosion protection of sol-gel films with embed montmorillonite modified with quaternary ammonium salt was higher than of pristine montmorillonite one. Furthermore, after 7 days the total impedance modulus was at least one

order of magnitude higher for 3V2230B samples than to other investigated samples, which indicates the highest anticorrosive performance of this film.

The simultaneous incorporation of EDTPO and montmorillonite to VTMS/TEOS hybrid matrix resulted in films that provided better corrosion protection in relation to films 3V. However, the performance was inferior to films doped with EDTPO (3VE5) or doped with montmorillonite 30B (3V2230B). The SEM images combined with EDX spectra analysis revealed the deposition of agglomerates enriched in phosphorus on the metal surface. Such agglomerates may generate regions in which the electrolyte entry is facilitated.

The protective action afforded by silica network produced from VTMS and GPTMS in different proportions solutions was investigated in 50% ethanol, 46% water and 4% silane. It was found that the ratio of these silanes dramatically affects the electrochemical response of the deposited films on the alloy, the film with the best performance was 2G2V (GPTMS 2% 2% VTMS). Higher values of resistance were obtained for the alloy film coated with the incorporation of phosphonic acid EDTPO. The improvement of the barrier properties of the coating were achieved nanometric silica addition.

The aluminum alloy coated with 3V and 3VE5 films prior to the layer of epoxy paint enabled an improvement in adhesion and corrosion protection compared to aluminum alloy only polished. Thus, it was demonstrated the action of the silica network containing or not phosphonic acid at the interface with the paint. The addition of conductive polymer on epoxy paint also contributes to increase the protective character to increase of the paint system.

The observed improvement in anticorrosive performance with the addition of an appropriate concentration of phosphonic compounds in a sol-gel matrix opens a new perspective technology in the development of films with less environmental impact and that provide greater corrosion protection from silica precursors of low cost. Furthermore, this strategy allows the formation of a paint system modified or not with conductive polymer that provides a protection against corrosion greater than that obtained in the absence of silane layer.

## 7. Referências

- 1 A. DeRose, T. Suter, A. Bałkowiec, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, P. Schmutz Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio *Corros. Sci.* 55 (2012) 313–325
- 2 R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie, G.L. Zender Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al<sub>2</sub>CuMg) Particles in the Aluminum Alloy 2024-T3 *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2621-2628
- 3 R.G.; Buchheit, M.A.Martinez, L.P. Montes Evidence for Cu Formation by Dissolution and Dealloying the Al<sub>2</sub>CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 119-124
- 4 A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26
- 5 A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Glenn, T.H. Muster How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corros. Sci.* 51 (2009) 1565–1568
- 6 P. Leblanc, G.S. Frankel A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 using Atomic Force Microscopy *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B239-B247
- 7 G. O. Ilevbare, O. Schneider, R. G. Kelly, J.R. Scully In-Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology I. Localized Corrosion of Particles *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B453-B464
- 8 P. Schmutz, G. S. Frankel Corrosion Study of AA2024-T3 by Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2296-2306
- 9 P. C. King, I. S. Cole, P. A. Corrigan, A.E. Hughes, T. H. Muster, S. Thomas FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a seawater drop, part II *Corros.Sci.* 55 (2012) 116–125
- 10 V. Palanivel, Y. Huang, W. J. van Ooij Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153-168
- 11 V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, D. S. Azambuja, Corrosion behavior of AA2024-T3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 403-414

- 12 D. Zhu, W.J. van Ooij Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1113–1125
- 13 C.-M. Liao, J.M. Olive, M. Gao, R.P. Wei, In-Situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024 *Corrosion* 54 (1998) 451-458
- 14 T. Suter, R.C. Alkire, Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single inclusions in Al 2024-T3 *J. Electrochem. Soc.* 48 (2001) B36-B42
- 15 A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion *Corros. Sci.* 53 (2011) 27–39
- 16 A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment *Corros. Sci.* 52 (2010) 90–103
- 17 A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A. Boag, A.E. Hughes Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation *Corros.Sci.*53 (2011) 40–50
- 18 C.J. Brinker, G.W. Scherer *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press,1990 San Diego, United States 16
- 19 D.Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals *Catal. Today* 73 (2002) 139–152
- 20 T. Asefa, Y.-L. Shi Corrugated and nanoporous silica microspheres: synthesis by controlled etching, and improving their chemical adsorption and application in biosensing *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5604–5614
- 21 M. Vallet-Regí, M. Collina and B. González Medical applications of organic–inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics *Chem. Soc. Rev* 40 (2011) 596–607
- 22 A. Walcarius, L. Mercier Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4478–4511
- 23 D. L. Ou, A. B. Seddon, Near- and mid-infrared spectroscopy of sol–gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 187–203

- 24 A.M. Beccaria, L Chiaruttini The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions *Corros. Sci.* 41 (1999) 885-899
- 25 W. Yuan, W. J. van Ooij Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates *J. Colloid Interface Sci* 185 (1997) 197-209
- 26 M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, M.-E. Druart Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel *Prog. Org. Coat.* 66 (2009) 118–128
- 27 M.-A.Chen, X.-B. Lu, Z.-H. Guo, R. Huang, Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane film on copper, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2793–2802
- 28 F. Zanotto, V. Grassi, A. Frignani, F. Zucchi Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings *Mat. Chem. Phys.* 129 (2011) 1– 8
- 29 D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M.L. Zheludkevich, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, O. Nuyken Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024 *Corros. Sci.* 51 (2009) 1012–1021
- 30 M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 46–53
- 31 A.-P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathaphoretic coating *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 695– 702
- 32 V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection *Corros. Sci.* 60 (2012) 173–180
- 33 V. Palanivel, D. Zhu, W. J. van Ooij Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 384–392
- 34 M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3 *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3084– 3094
- 35 M.S. Donley, R.A. Mantz, A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, D.J. Gaspar The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 401–415

- 36 S.M. Tamborim, A.P.Z. Maisonnave, D.S. Azambuja, G.E. Englert, An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5991–6001
- 37 M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M.M. Salvado, M.G.S. Ferreira Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance *Electrochim. Acta* 51 (2005) 208–217
- 38 T.L. Metroke, J.S. Gandhi, A. Apblett Corrosion resistance properties on Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 231-246
- 39 L. M. Palomino, P. H. Suegama, I.V. Aoki, M. F. Montemor, H. G. de Melo Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3 *Corros. Sci.* 50 (2008) 1258–1266
- 40 J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, C.-N Cao Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 265–271
- 41 M. Mrad, M.F. Montemor, L. Dhouibi, E. Triki Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 264– 271
- 42 A. Fidalgo, L. M. Ilharco Correlation between physical properties and structure of silica xerogels *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 128–137
- 43 Zand, B.N., Mahdavian, M., Evaluation of the effect of vinyltrimethoxysilane on corrosion resistance and adhesion strength of epoxy coated AA1050 *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6438–6442
- 44 M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 307–313
- 45 J.B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, R.M. Jančić-Heinemann, M. Dimitrijević, V.B. Mišković-Stanković Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution *Corros. Sci.* 52 (2010) 1060–1069
- 46 Y.-S. Li, P.B. Wright, R. Puritt, T. Tran Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol–gel and its coating *Spectrochim. Acta, Part A* 60 (2004) 2759–2766
- 47 Y.-S. Li, A. Ba, M.S. Mahmood An environmentally friendly coating for corrosion protection of aluminum and copper in sodium chloride solutions *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7859–7862

- 48 J. Flis, M. Kanoza Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2338–2345
- 49 J. Flis, I. Flis-Kabulska, M. Kanoza, Effect of aging in air and immersion into phosphate solution on protectiveness and transformations of vinyltriethoxy silane nanofilms on iron *Corros. Sci.* 61 (2012) 224–230
- 50 G. Kong, J. Lu, S. Zhang, C. Che, H. Wu A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 545–550
- 51 J. Hu, Q. Li, X. Zhang, W. Kang Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol–gel method for AZ91D magnesium alloy *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 13–17
- 52 R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy *J. Non-Crystal. Solids* 351 (2005) 1307–1311
- 53 A. Zomorodian, F. Brusciotti, A. Fernandes, M.J. Carmezim, T. Moura e Silva, J.C.S. Fernandes, M.F. Montemor Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31magnesium alloy in Hank's solution *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4368–4375
- 54 L. Yang, J. Feng, W. Zhang, J. Qu Film forming kinetics and reaction mechanism of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on low carbon steel surfaces *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6787–6794
- 55 J. Kim, K.C. Wong, P.C. Wong, S.A. Kulinich, J.B. Metson, K.A.R. Mitchell Characterization of AZ91 magnesium alloy and organosilane adsorption on its surface *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4197–4207
- 56 J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell Adsorption of BTSE and  $\gamma$ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3133–3143
- 57 T.L. Metroke, O. Kachurina, E. T. Knobbe Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 295–305
- 58 R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 286–291
- 59 H. Rahimi, R. Mozaffarinia, A. H. Najafabadi, R. S. Razavi, E.Paimozd Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol–gel coatings for

- corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 307–317
- 60 S. Peng, Z. Zeng, W. Zhao, H. Li, Q. Xue, X. Wu Synergistic effect of thiourea in epoxy functionalized silica sol–gel coating for copper protection *Surf. Coat. Technol.* 213 (2012) 175–182
- 61 N. P. Tavandashti, S. Sanjabi Corrosion study of hybrid sol–gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 384–391
- 62 .N. Balbyshev, K.L. Anderson, A. Sinsawat, B.L. Farmer, M.S. Donley Modeling of nano-sized macromolecules in silane-based self-assembled nano-phase particle coatings *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 337–341
- 63 K.H. Wu, M.C. Li, C.C. Yang, G.P. Wang Domain size and thermal stability of amine-cured hybrid films as corrosion resistance treatments for aluminum alloy *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 2897–2904
- 64 M. E. Woods, A. J. Vreugdenhil Continuously responsive epoxy-amine cross-linked silicon sol–gel materials *J Mater Sci* (2006) 41:7545–7554
- 65 S. S. Ray, M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641
- 66 P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy *Prog. Polymer Sci.* 35 (2010) 902–958
- 67 M.-Y. Liu, H.-G. Zhu, N. A. Siddiqui, C.K.Y. Leung, J.-K. Kim Glass fibers with clay nanocomposite coating: Improved barrier resistance in alkaline environment *Composites: Part A* 42 (2011) 2051–2059
- 68 P. Scarfato, L. Di Maio, M. L. Fariello, P. Russo, L. Incarnato Preparation and evaluation of polymer/clay nanocomposite surface treatments for concrete durability enhancement *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 297–305
- 69 C. H. Zhou An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 87–96
- 70 F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel, C. Motte Electrochemical investigation of high-performance silane sol–gel films containing clay nanoparticles *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 158–166

- 71 M.-G. Olivier, M.Fedel, V.Sciamanna, C.Vandermiers, C.Motte, M.Poelman, F.Deflorian Study of the effect of nanoclay incorporation on the rheological properties and corrosion protection by a silane layer *Prog. Org.Coat.* 72 (2011) 15–20
- 72 C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, *Prog. Org. Coat.* 74 (2012) 326-333
- 73 R. Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M. Olivier, Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol–gel layer applied on pure aluminum, *Surf. Coat. Technol.* 224 (2013) 93-100
- 74 D. Alvarez, A. Collazo, M. Hernandez, X.R. Novoa, C. Perez Characterization of hybrid sol.gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys *Prog. Org.Coat.* 67 (2010) 152160
- 75 R. H. A. Ras, Y. Umemura, C. T. Johnston, A.Yamagishid, R. A. Schoonheydt Ultrathin hybrid films of clay minerals *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 918–932
- 76 E. Hoque, J.A. DeRose, P. Hoffmann, B. Bhushan, H. J. Mathieu, Alkylperfluorosilane Self-Assembled Monolayers on Aluminum: A Comparison with Alkylphosphonate Self-Assembled Monolayers *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3956-3962
- 77 A. Paszternák , S. Stichleutner , I. Felhósi, Z. Keresztes , F. Nagy, E. Kuzmannb, A. Vértes, Z. Homonnay, G. Pető, E. Kálmán, Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers *Electrochim. Acta* 53 (2007) 337–345
- 78 G. Lecollinet, N. Delorme, M. Edely, A. Gibaud, J.-F. Bardeau, F. Hindré, F. Boury, D. Portet, Self-Assembled Monolayers of Bisphosphonates: Influence of Side Chain Steric Hindrance *Langmuir* 25 (2009) 7828–7835
- 79 A. Pilbáth, I. Bertóti, I. Sajó, L. Nyikos , E. Kálmán, Diphosphonate thin films on zinc: Preparation, structure characterization and corrosion protection effects *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1841–1849
- 80 M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier, Adsorption Kinetics of Organophosphonic Acids on Plasma-Modified Oxide-Covered Aluminum Surfaces *Langmuir* 24 (2008) 8688-8694.
- 81 A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E.S. Gawalt Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides *Langmuir* 26 (2006) 1747-1754
- 82 E. Laiti, L.-O. Öhman, J. Nordin, S. Sjöberg, Acid base proprietyies phenylphosphonic acid complexation alumina *J. Colloid Interf. Sci.* 175 (1995) 230-238

- 83 T. Ishizaki, K. Teshima, Y. Masuda, M. Sakamoto Liquid phase formation of alkyl- and perfluoro-phosphonic acid derived monolayers on magnesium alloy AZ31 and their chemical properties *J. Colloid Interf. Sci.* 360 (2011) 280-288
- 84 A. G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. L. Anastassopoulos, A. A. Vradis, G. D. Priftis, Formation of alkane-phosphonic acid self- assembled monolayers on alumina: an in situ SPR study. *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 897–903.
- 85 Gopi, D.; Govindaraju, K. M.; Manimozhi, S.; Ramesh, S.; Rajeswari, S. Inhibitors with biocidal functionalities to mitigate corrosion on mild steel in natural aqueous environment *J Appl Electrochem* 37 (2007) 681–689.
- 85 C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard Adhesive and Anticorrosive Properties of Poly(vinylidene fluoride) Powders Blended with Phosphonated Copolymers on Galvanized Steel Plates *J. Appl. Polymer Sci.* 83 (2002) 2277–2287
- 86 A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions Composition of the films formed *Prog. Org.Coat.* 54 (2005) 322–331
- 87 M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 307–313
- 88 B. Chico, D. de la Fuente, M. L. Pérez, M. Morcillo Corrosion resistance of steel treated with different silane/paintsystems *J. Coat. Technol. Res.* 9 (2012) 3–13
- 89 F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi Silane pre-treatments on copper and aluminium *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6097–6103
- 90 F. Andreatta, L. Paussa, P. Aldighieri, A. Lanzutti, D. Raps, L. Fedrizzi Corrosion behaviour of sol–gel treated and painted AA2024 aluminium alloy *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 133–142
- 91 F. Dolatzadeh, S. Moradian, M. M.Jalili Influence of various surface treated silica nanoparticles on the electrochemical properties of SiO<sub>2</sub>/polyurethane nanocoatings *Corros. Sci.* 53 (2011) 4248–4257
- 92 M.R. Bagherzadeh, A. Daneshvar, H. Shariatpanahi Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2057–2063
- 93 I. Díaz, B. Chico, D. de la Fuente, J. Simancas, J.M. Vega, M. Morcillo Corrosion resistance of new epoxy–siloxane hybrid coatings. A laboratory study *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 278–286

- 94 W.-G. Ji, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation *Corros. Sci.* 48 (2006) 3731–3739
- 95 A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel *Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and oxide films* Willey VCH (2006)
- 96 J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane *Corros. Sci.* 50 (2008) 2078–2084
- 97 B. N. Zand, M. Mahdavian Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1677–1681
- 98 D. Zhu, W. J. van Ooij Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 42–53
- 99 G. Gupta, S.S. Pathak, A.S. Khanna Anticorrosion performance of eco-friendly silaneprimer for coil coating applications *Prog. Org. Coat.* 74 (2012) 106– 114
- 100 X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, Y. Tang The improved performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by silane pretreatment *Corros.Sci.* 60 (2012) 165–172
- 101 V. Barranco, N. Carmona, J.C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, M.A. Villegas Electrochemical study of tailored sol–gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy *Prog. Org. Coat.* 68 (2010) 347–355
- 102 J. Wang, L.-K. Wu, J.-H. Zhou, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao Construction of a novel painting system using electrodeposited SiO<sub>2</sub> film as the pretreatment layer *Corros.Sci.* 68 (2013) 57–65
- 103 J. van den Brand, S. Van Gils, P.C.J. Beentjes, H. Terryn, V. Sivel, J.H.W. de Wit Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates *Prog. Org.Coat.* 51 (2004) 339–350
- 104 A.N. Rider *Internat. J. Adhes. Adhes.* 26 (2006) 67-78
- 105 Khaldi The effect of interfacial chemistry on coating adhesion and performance A mechanistic study using aminobutylphosphonic acid *Prog. Org.Coat.* (2012)
- 106 H. Zhu, X. Qu, Y. Hu, H. Xie, Z. Chen Corrosion inhibition of flaky aluminium powders prepared through sol–gel process *Corros Sci* 53 (2011) 481–486
- 107 M. Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution *Corros. Sci.* 53 (2011) 89–98
- 108 H. Shi, F. Liu, L. Yang, E. Ha Characterization of protective performance of epoxyreinforced with nanometer-sized TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> *Prog.Org. Coat.* 62 (2008) 359–368

- 109 D. Battocchi, A.M. Simões, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys *Corros. Sci.* 48 (2006) 1292–1306
- 110 M. Nematollahi, M. Heidarian, M. Peikari, S.M. Kassiriha, N. Arianpouya, M. Esmailpour Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating *Corros. Sci.* 52 (2010) 1809–1817
- 111 A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings *Corros. Sci.* 50 (2008) 3549–3560
- 112 S.U. Rahman, M.A. Abul-Hamayel, B.J. Abdul Aleem Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2948 – 2954
- 113 E. Armelin, M. Martí, F. Liesa, J. I. Iribarren, Carlos Alemán, Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 26–30
- 114 S. Jafarzadeh, A. Adhikari, P.-E. Sundall, J. Pan Study of PANI-MeSA conducting polymer dispersed in UV-curing polyester acrylate on galvanized steel as corrosion protection coating *Prog. Org. Coat.* 70 (2011) 108–115
- 115 E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, C. Alemán Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint *Corros. Sci.* 50 (2008) 721–728
- 116 E. Armelin, Á. Meneguzzi, C. A. Ferreira, C. Alemán Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3763–3769
- 117 F. Liesa, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, R. Oliver, F. Estrany Application of Electrochemically Produced and Oxidized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Anticorrosive Additive for Paints: Influence of the Doping Level *J. Applied Polymer Sci.*, 102(2006) 1592–1599
- 118 G.S. Gonçalves, A.F. Baldissera, L.F. Rodrigues Jr., E.M.A. Martini, C.A. Ferreira Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel *Synthetic Metals* 161 (2011) 313–323.
- 119 U. Riaz, S.A. Ahmad, S.M. Ashraf, S. Ahmad Effect of dopant on the corrosion protective performance of environmentally benign nanostructured conducting composite coatings *Prog. Org. Coat.* 65 (2009) 405–409

- 120 A. Kalendová, D. Vesely, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 105–116
- 121 A. Kalendová, D. Vesely, I. Sapurina, J. Stejskal, Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 228–237
- 122 E. Armelin, C. Alemán, J.I. Iribarren, F. Liesa, F. Estrany, Environmental anti-corrosive additives based on poly(alkylthiophene acetates) easily dispersible in priming paints for metal surfaces, Patent Cooperation Treaty PCT/ES2010070820 (2010), PCT/US20120187344 (2012)
- 123 H. Yim, M. S. Kent, D. R. Tallant, M. J. Garcia, Hygrothermal Degradation of (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane Films Studied by Neutron and X-ray Reflectivity and Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy *Langmuir* 21 (2005) 4382-4392
- 124 P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau Order-Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesoporous Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4711-4717
- 125 P. Innocenzi Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 309–319
- 126 H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 475–480
- 127 Y.-L. Li, A. Ba, Spectroscopic studies of triethoxysilane sol-gel and coating process, *Spectrochim. Acta: A* 70 (2008) 1013–1019
- 128 I.M. El-Nahhal, N.M. El-Ashgar, A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications, *J. Org. Chem.* 692 (2007) 2861–2886
- 129 J.H.Z. dos Santos, H T. Ban, T Teranishi, T Uozumib, T Sano, K Soga, Indenyl silica xerogels: new materials for supporting metallocene catalysts, *Appl. Catal., A* 220 (2001) 287–302
- 130 N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, second ed., Academic Press, London, 1975
- 131 Fidalgo, L. M. Ilharco The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hydrid films by FTIR *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 144-154
- 132 L. Liu, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation *Electrochim. Acta* 52 (2006) 538–545

- 133 J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1473–1479
- 134 Y. Liu, D. Sun, H. You, J. S. Chung Corrosion resistance properties of organic–inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 82–89
- 135 R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 51 ed, The Chemical Rubber Co., Ohio 1970
- 136 P. M. Hansson, Y. Hormozan, B.D. Brandner, J. Linnros, P.M. Claesson, A. Swerin, J. Schoelkopf, P.A.C. Gane, E. Thormann Hydrophobic pore array surfaces: Wetting and interaction forces in water/ethanol mixtures *J. Colloids Interf. Sci.* 396 (2013) 278–286
- 137 I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces *Prog. Org. Coat.* 34 (1998) 1–12
- 138 P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *Langmuir* 26 (2010) 156–164
- 139 V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, D. S. Azambuja, A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosponic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 758-768
- 140 J.B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, V.B. Mišković-Stanković, Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3508–3517
- 141 C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corp., Ch. 2, Physical Electronics Division, Eden Prairie: Minnesota, USA, 1979.
- 142 F. Brusciotti, A. Batan, I. De Graeve, M. Wenkin, M. Biessemans, R. Willem, F. Reniers, J.J. Pireaux, M. Piens, J. Vereecken, H. Terryn, Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO<sub>2</sub> particles, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 603–613
- 143 N. Tsud, M. Yoshitake, Vacuum vapour deposition of phenylphosphonic acid on amorphous alumina, *Surf. Sci.* 601 (2007) 3060–3066
- 144 M.C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica, *J. Colloid Interf. Sci.* 277 (2004) 146–153

- 145 D. Zhu, W.J. van Ooij Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3 *Corros. Sci.* 45 (2003) 2163–2175
- 146 A.B. Bourlinos, D.D. Jiang, R.N. Das, E.P. Giannelis Engineering of silica monoliths and the effect of clay doping on their properties *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1995-2000
- 147 A. B. Bourlinos, D.D. Jiang, E. P. Giannelis Clay-Organosiloxane Hybrids: A Route to Cross-Linked Clay Particles and Clay Monoliths *Chem. Mater.* 16 (2004), 2404-2410
- 148 N. N. Herrera, J.-M. Letoffe, J.-L. Putaux, L. David and E. Bourgeat-Lami Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites *Langmuir*, 30 (2004) 1564-1571
- 149 R. Ianchis, D. Donescu, C. Petcu, M. Ghiurea, D.F. Anghel, G. Stanga, A. Marcu Surfactant-free emulsion polymerization of styrene in the presence of silylated montmorillonite *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 164–170
- 150 J. Ahenach, P. Cool, E. Vansant, O. Lebedev, J. Van Landuyt Influence of water on the pillaring of montmorillonite with aminopropyltriethoxysilane *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 3703-3708
- 151 M.R. Bagherzadeh, F. Mahdavi Preparation of epoxy–clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 117–120
- 152 X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo, Y. Dai Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium–silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D *Prog Org Coat* 69 (2010) 52–56
- 153 D. Zhu, W. J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177-2197