

DILTON GONÇALVES TEIXEIRA

“Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva”

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Co-Orientador: Prof. Dr Cecílio Sadao Fugivara

**Araraquara
2010**

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome	Dilton Gonçalves Teixeira
Filiação	José Teixeira Moura e Adalgiza Gonçalves Teixeira
Endereço residencial	Rua Carlos Gomes, 2932, São Geraldo 14801-340 Araraquara, SP-Brasil Telefone (xx16) 33355808 E-mail diltonteixeira@yahoo.com.br
Endereço profissional	Universidade Estadual de Alagoas Departamento de Química Rua Governador Luís Cavalcanti, s/n 57312-270 Arapiraca, AL-Brasil Telefone (xx82)335303382

Formação Acadêmica

2006-2010	Doutorado em Química Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita, UNESP, campus Araraquara-SP, Brasil Título: Estudo de limpeza de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva Orientador: Assis Vicente Benedetti
1997-2000	Mestrado em Química Inorgânica (UFC-DQOI) Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil Título: Estudo eletroquímico dos eletrodos óxidos NiCo ₂ O ₄ Orientador: Pedro de Lima Neto. Bolsista: Capes
1998-1999	Licenciatura em Química Universidade Estadual do Ceará, UECE, Fortaleza, Brasil
1993-1996	Bacharelado em Química Industrial, UFC, Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil
1991-1994	Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Cefet, Fortaleza, Brasil

Formação Profissional

2004-Atual	Professor da disciplina de Química Inorgânica I e II Universidade Estadual de Alagoas, Uneal, Arapiraca-AL
2000-2002	Professor Substituto de Química Geral e Analítica I Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil
1998-2003	Professor de Química Escola de Ensino Médio José Maria Campos de Oliveira, Fortaleza, Brasil
1994-1997	Técnico Químico em análises físico-químicas do processo de produção de cerveja Cervejaria Ambev, Fortaleza, Brasil
1993 (8 meses)	Estágio em análises físico-químicas da estação de tratamento de água e efluente Petrobras (Lubnor), Fortaleza, Brasil

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- TEIXEIRA, D. G.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical investigation of the surface finishing of as-received, etched and mechanically polished AA6063T5 aluminium alloy. Journal of Applied Electrochemistry, submitted in 05/2010 and submission being processed.

Resumos publicados em anais de eventos científicos

- TEIXEIRA, D. G.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C. V. Influência do ácido de hidrólise em pH 3 na corrosão da liga AA 6063T5 revestida com o híbrido orgânico-inorgânico em solução de cloreto. In SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 17., 2009, Fortaleza. Anais..... SIBBE, 2009.
- TEIXEIRA, D. G.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C.V. Influência do Ce (IV) no revestimento híbrido orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA na proteção contra a corrosão da liga AA6063T5. In: ENCONTRO REGIONAL DA SBQ REGIONAL IPWS, 16., 2007, FRANCA. Anais...Araraquara: SBQ_{reg}, 2009.
- TEIXEIRA, D. G.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C. V. Influence of immersion time and thermal treatment on the corrosion of AA6063T5 alloy coated with organic-inorganic hybrid in chloride solution. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 59., 2008, Sevilha. Anais.....Sevilha:ISE, 2008.

- TEIXEIRA, D. G.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C. V. Influência do tempo de imersão em solução de cloreto na corrosão da liga AA6063T5 revestida com o híbrido orgânico-inorgânico. In: ENCONTRO REGIONAL DA SBQ REGIONAL IPWS, 16., 2007, Franca. Anais...Franca: SBQ_{reg}, 2007.
- TEIXEIRA, D. G.; DEL COLLE, V.; NETO, P.L. Estudo eletroquímico de eletrodos NiCo₂O₄ em meio alcalino: aplicação na reação de evolução de oxigênio. In: SOCIEDADE IBEROAMERICANA DE ELETROQUÍMICA, 17., 2006, La Plata. Anais...La Plata: SIBAE, 2006.
- TEIXEIRA, D. G.; DEL COLLE, V.; NETO, P.L. Caracterização eletroquímica dos eletrodos NiCo₂O₄ do tipo spinel em meio alcalino: influência dos parâmetros de preparação. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE ELETROQUÍMICA E DE ELETROANALÍTICA, 11., 1999, Maragogi. Anais...Maragogi: SIBBE, 1999.
- TEIXEIRA, D. G.; DEL COLLE, V.; NETO, P.L. Estudo da influência dos parâmetros de preparação nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos NiCo₂O₄ do tipo spinel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA, 38., 1998, São Luís. Anais....São Luís: CBQ, 1998.
- TEIXEIRA, D. G.; ANDRADE, M. Z. Ensinando a ensinar química. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA, 32., 1992, Belém do Pará. Anais....Belém do Pará: CBQ, 1992.

Idiomas

Entende Inglês (Razoável), Espanhol (Razoável)

Fala Inglês (Razoavelmente), Espanhol (Razoável)

Lê Inglês (Razoavelmente), Espanhol (Razoavelmente)

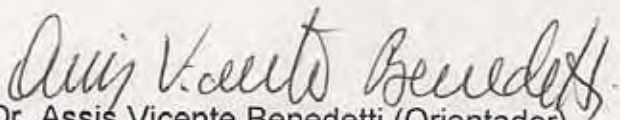
Escreve Inglês (Pouco), Espanhol (Pouco)

DILTON GONÇALVES TEIXEIRA

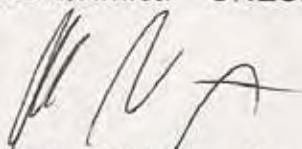
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 23 de setembro de 2010.

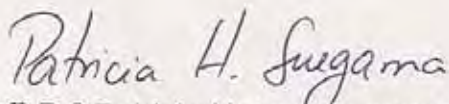
BANCA EXAMINADORA



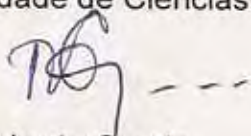
Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



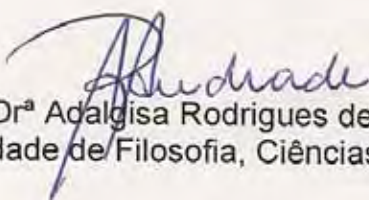
Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª Drª Patricia Hatsue Suegama
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas – UFGD, Dourados - MS



Dr. Roberto Garcia
Pesquisador da Empresa General Motors do Brasil – GM, São Caetano do Sul - SP



Profª Drª Adalgisa Rodrigues de Andrade
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP, Ribeirão Preto - SP

*À minha Grande Família, meus pais, Zé e Adalgiza,
aos meus irmãos Osias, Zé Willame, Zé Wellington, Joacilo,
à minha querida irmã Elida,
às sobrinhas-irmãs Ana Paula e Glaycianne,
ao sobrinho-irmão Eduardo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Educador e Grande Orientador, Assis Vicente Benedetti, por ter-me aceitado sem conhecer e confiado no meu trabalho, pelo incentivo e dedicação constante na orientação. A você, meus sinceros agradecimentos, respeito e admiração à Grande Figura Profissional e acima de todos os valores Grande Figura Humana, que dispensa comentários.

Ao Grande Co-orientador Cecílio Sadao Fugivara, se é que pode chamá-lo dessa forma, pela disposição, prestação, idéias, contribuição que sempre dispôs para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Celso V. Santilli por ter permitido desenvolver parte do trabalho no seu grupo de pesquisa em físico-química de materiais.

À Patrícia H. Suegama pelo incentivo, disposição, por todo auxílio na elaboração do artigo e desenvolvimento do trabalho. À você muito obrigado.

À Marina Magnani por ter me dado os passos iniciais para o desenvolvimento das medidas eletroquímicas.

Aos colegas do laboratório do grupo de eletroquímica do Assis, Adriano, Thiago, Daniel, Marina, Patrícia, Paloma, Antônio, Toni, Elivelton, Karina, Rodrigo, Fabíola, Mônica, Denise, Lígia.

Aos colegas do laboratório do grupo do Santilli, Victor, Mateus, Bruno, Eduardo, Hudson, Marlon, Fábio, Ana Flávia e Ana.

Aos colegas do Grupo da Professora Mercedes, Joelma, Arthur, Denis, Felipe, Gentil, Nicolás, Fernanda, Nathália, Sara, Ronam. À colega Gisele, apesar de não participar desse grupo, estava sempre presente nas horas inoportunas de conversas, e descontrações.

Aos funcionários do Departamento de Físico-Química, em especial aos amigos e colaboradores Maria Helena, Tião, Penha, Carmem por toda ajuda e apoio.

À Universidade Estadual de Alagoas (UNEAL) por ter permitido minha saída para desenvolver esse trabalho fora da jurisdição alagoana.

Às agências de fomento Fapesp, Capes, CNPq.

RESUMO

Este trabalho está basicamente dividido em duas partes. A primeira está relacionada à limpeza da superfície da liga de alumínio AA6063T5 e sua influência na proteção contra a corrosão. A segunda parte se refere à preparação de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico pelo processo sol-gel e deposição sobre a superfície da liga de alumínio por *dip-coating*. Três amostras de liga AA6063T5 foram investigadas: como recebida, debastada e polida mecanicamente e tratada quimicamente. O tratamento mecânico foi realizado utilizando lixas SiC de granulometria 320 a 4000 e o químico foi realizado utilizando uma solução aquosa contendo uma mistura de hidróxido, sulfato e cloreto de sódio. Todas as amostras foram caracterizadas fisicamente por difratometria de raios X (XRD), medidas de dureza, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia óptica (MO), e por medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução 3,5% NaCl. As imagens SEM mostraram que a presença de partícula intermetálicas na superfície da liga diminui após o tratamento químico comparado ao tratamento mecânico. Os resultados de EIS mostraram que o tratamento químico oferece maior resistência à corrosão do que as submetidas aos outros tratamentos, porque o ataque alcalino utilizado dissolveu a maioria dos precipitados contendo Fe ou Cu, elementos responsáveis por sítios catódicos. A lavagem com HNO_3 pela qual passou a amostra tratada quimicamente provavelmente reforçou a camada de óxido, tornando a superfície da liga mais resistente ao ataque por cloreto. Os revestimentos híbridos foram somente depositados na liga que recebeu tratamento químico. Esses filmes híbridos foram preparados com tetraetoxi-silano (TEOS) e 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS), pela hidrólise e policondensação em meio ácido seguido por polimerização radicalar do metacrilato de metila (MMA). Diferentes rotas sintéticas para preparação do sol híbrido foram utilizadas variando o meio ácido. O melhor resultado com relação à resistência à corrosão, obtida por EIS, foi para a rota utilizando ácido nítrico. Além disso, foi observado também que a adição de Ce^{4+} a essa rota forneceu melhor proteção contra a corrosão. A rugosidade média das superfícies, espessura e composição elementar dos filmes foram determinadas e mostraram ser bastante influenciadas pela rota de preparação, sendo que os filmes mais finos e menos rugosos foram obtidos com a adição de cério.

Palavras-chave: Liga de alumínio, Preparação da superfície, revestimentos híbridos, Ce^{4+} .

ABSTRACT

This work is basically divided in two parts: the first one is related to the surface treatment of AA6063T5 aluminum alloy and its influence on the protection against corrosion. The second concerns to the preparation of organic-inorganic hybrid coatings by the sol-gel process that were deposited on the aluminum alloys by dip-coating. Three samples of AA6063T5 aluminum alloys were investigated, the as-received one, after mechanical and chemical treatment, respectively. The mechanical treatment was realized using SiC paper grades 320 to 4000 and the chemical one was done by an aqueous solution containing a mixture of sodium hydroxide, chloride and sulfate. All samples were physically characterized by X-ray diffractometry (XRD), hardness measurements, scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM), and electrochemically by open circuit measurements (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5% NaCl solution. The SEM images depicted that the presence of intermetallic particles on the alloy surface decreased after the chemical treatment compared to the mechanical one. The EIS results showed that the sample chemically treated possesses a higher corrosion resistance than those obtained using other procedures. EIS results showed that the chemically treated sample presented higher corrosion resistance than the ones submitted to other procedures. The alkaline treatment dissolves the great part of precipitates containing iron or copper, which are responsible by the cathodic sites formation. The washing of the sample with nitric acid solution after the alkaline treatment removes impurities from the surface and can give to the oxide layer higher resistance against the action of the chloride ion. The hybrid coatings were only deposited on the alloy that received the chemical treatment. Hybrid films containing tetraethoxysilane (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) were deposited on the alloy from a sol prepared by hydrolysis/polycondensation in acidic media followed by 3-methyl methacrylate radical polymerization (MMA). Different synthetic routes for the hybrid sol preparation were used varying the acidic media. The best result for corrosion resistance found by EIS was for the route utilizing nitric acid. Moreover, it was also observed that the addition of Ce^{4+} ions to this route caused an increase in the corrosion resistance value. The surface roughness, thickness and elemental composition of the hybrid films were strongly dependent on the preparation route, and those obtained with the addition of cerium were thinner and showed lower surface roughness values.

Key-words: Aluminium alloy, surface treatment, hybrid coatings, Ce^{4+}

Lista de Figuras

1. Introdução

2. Revisão Bibliográfica

Figura 2.1—Estrutura esquemática da camada anódica formada por anodização do Al ^[17] 26

Figura 2.2 – Micrografias obtidas por SEM da estrutura camada de óxido porosa. (a) e (b) vistas de topo, (c) seção transversal da superfície ^[25] 29

Figura 2.3 - Representação de híbridos orgânico-inorgânicos de (a) Classe I; (b) Classe II e (c) Classe III ^[40] 37

Figura 2.4 – Representação da reação de hidrólise (1) e condensação (2) dos silanos ^[38] 37

Figura 2.5 – Imagens de SEM (60000x) e estrutura de híbridos a base de sílica. a) sintetizado em meio ácido, b) sintetizado em meio básico ^[42] 39

Figura 2.6 - Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme- *dip-coating* ^[46] 40

Figura 2.7 – Representação dos monômeros orgânicos embebidos numa matriz inorgânica seguida de polimerização ^[40] 41

3. Objetivos

4. Parte Experimental/Materiais e Métodos

Figura 4.1—Fórmula estrutural dos precursores utilizados na síntese do híbrido 59

Figura 4.2 – Fluxograma das etapas de preparação do híbrido siloxano-PMMA.. 59

Figura 4.3 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios 62

5.1 - Estudo da Preparação da Superfície da Liga AA6063T5

Figura 5.1.1 – Curvas de potencial de circuito aberto (Eoc) para as amostras. Dados adquiridos em solução 3,5% NaCl aerada e sem agitação a 25°C 67

Figura 5.1.2 – Diagrama de EIS para a amostra **A**, obtida em 3,5% NaCl. Gráfico Nyquist (a), gráfico Bode $\log |Z|$ vs $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes dos dados do CEE (linha cheia) 68

Figura 5.1.3 – Diagrama de EIS para a amostra **B**, obtida em 3,5% NaCl. Gráfico Nyquist (a), gráfico Bode $\log |Z|$ vs $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes dos dados do CEE (linha) 69

Figura 5.1.4 – Diagrama de EIS para a amostra C , obtida em 3,5% NaCl. Gráfico Nyquist (a), gráfico Bode $\log Z $ vs $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes dos dados do CEE (linha)..	70
Figura 5.1.5 – Curvas de Polarização das amostras A , B and C	71
Figura 5.1.6 – Imagens SEM das amostras A , B , e C	73
Figura 5.1.7 – Espectros XRD para as amostras A , B , e C	74
Figura 5.1.8 – Imagem estereomicroscópica das amostras A , B , e C após a imersão na solução de cloreto com aluminon	76
Figura 5.1.9 – Fotos das amostras A e C	77
Figura 5.1.10 Imagens de superfície em 3D das amostras A , B e C .	78
Figura 5.1.11 – Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância para todos os tempos de imersão	80

5.2 – Estudo dos Revestimentos Híbridos

Figura 5.2.1 - Micrografias obtidas por SEM da liga AA6063T5 revestida com o híbrido sintetizado pela hidrólise/condensação em meio de HCl (a) ou ácido acético (b) curados a 200°C e HNO ₃ curado a 100°C (c)	86
Figura 5.2.2 – Curvas TG para os híbridos CHCl, CHAc, CHN	87
Figura 5.2.3 – Espectros de espectroscopia FTIR para os filmes correspondentes às amostras CHCl, CHAc, CHN na forma sólida em pó sem o substrato (free standing films)	88
Figura 5.2.4 – Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) das amostras (A), CHCl, CHAc, CHN	90
Figura 5.2.4.1 Espectros de EIS para a amostra CHCl (efeito tempo)	92
Figura 5.2.4.2 Espectros de EIS para a amostra CHAc (efeito tempo)	92
Figura 5.2.4.3 Espectros de EIS para a amostra CHN (efeito tempo)	93
Figura 5.2.4.4 – Gráficos de impedância no plano complexo (a), Bode-módulo de Z (b), Bode-fase (c) das amostras (C), CHCl, CHAc e CHN após 5 dias.	94
Figura 5.2.5 – Evolução dos valores de capacitância do revestimento das amostras CHCl, CHAc, CHN calculados pela expressão descrita por Kittel et al ^[100]	95

Figura 5.2.6 – Imagens topográficas obtidas por SEM após 5 dias de impedância em NaCl das amostras CHCl (a), CHAc (b), CHN (c)	96
Figura 5.2.7 - Micrografias obtidas por SEM da liga AA6063T5 revestida com o híbrido. Rota 1 (a), rota 2 (b) e rota 3 (c)	98
Figura 5.2.8 - Curvas TG para os revestimentos híbridos rota 1, rota 2, rota 3	98
Figura 5.2.9 - Espectros de espectroscopia FTIR para os filmes correspondentes aos híbridos correspondentes às rotas (1, 2, 3) na forma sólida (pó) sem o substrato	100
Figura 5.2.10 – Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostra híbridas correspondentes as rotas 1, 2, 3	102
Figura 5.2.11 – Representação genérica das estruturas correspondentes aos diferentes grupos T^{J} e Q^{J} [101]	102
Figura 5.2.12 – Representação das posições do carbono (C) para a o grupo metacrilato não polimerizado e polimerizado	102
Figura 5.2.13 - Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) das amostras híbridas referentes as rotas 1, 2, 3	105
Figura 5.2.14 - Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) das amostras híbridas referentes as rotas 3 e 4, e amostra sem revestimento (C) após 5 dias de imersão no eletrólito	106
Figura 5.2.15 – Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) da amostra híbrida referente a rota 4 após 26 dias de imersão em 3,5% NaCl	107
Figura 5.2.16 - Micrografias obtidas por SEM após 5 dias (a) e após 47dias de impedância em 3,5% NaCl da amostra híbrida correspondente a rota 4	108
Figura 5.2.17 – Imagens de superfície em 3D dos revestimentos híbridos correspondentes às rotas 1, 2, 3, e 4.	109
Figura 5.2.18 – Perfis GDOES quantitativo dos elementos dos revestimentos híbridos correspondentes às rotas 1, 2, 3, 4.	110

Lista de Tabelas

1. Introdução

2.Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1 – Designação da série e efeitos dos elementos na liga	19
Tabela 2.2 – Especificação dos tipos de tratamento térmicos (ABNT/NBR-6835)	20
Tabela 2.3 – Procedimentos típicos para os processos de polimento eletrolítico ^[14]	22
Tabela 2.4 – Procedimentos típicos para processos de polimento químico ^[8]	24
Tabela 2.5 – Abreviação e nome químico de alguns precursores alcoxi-silanos e alcoxi-silanos modificados organicamente (ORMOSILS) mais usados em revestimentos de proteção contra corrosão em ligas metálicas	36

3. Objetivos

4. Parte Experimental/Materiais e Métodos

Tabela 4.1 – Composição nominal da liga AA6063T5 ^[16]	56
---	----

5. Resultados e Discussão

5.1 - Estudo da Preparação da Superfície da Liga AA6063T5

Tabela 5.1.1 – Dados obtidos do EDS das áreas apontadas na Figura 5.1.6	73
Tabela 5.1.2 – Valores dos parâmetros do CEE obtidos dos ajustes dos dados para as amostras A, B, e C. Em parênteses a porcentagem de erro de cada parâmetro estimado	81

5.2 - Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de revestimentos híbridos

Tabela 5.2.1 – Faixas de comprimento de onda de absorção correspondentes a grupos de espécies presentes nas amostras CHCl, CHAc, CHN ^[52, 64]	89
Tabela 5.2.2 – Valores para o logaritmo do módulo de impedância numa frequência de 0,01Hz ⁸⁸	94
Tabela 5.2.3 – Atribuições e os deslocamentos químicos obtidos para as rotas investigadas ^[101]	103
Tabela 5.2.4 - Dados obtidos de rugosidade e espessura dos revestimentos híbridos correspondentes às rotas 1, 2, 3, e 4.	108

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Ligas de Alumínio	18
2.1.1 Série 6000 e a liga AA6063T5	19
2.2 Preparo da Superfície de Ligas de Alumínio	21
2.3 Preparação de Superfícies de ligas de Alumínio	25
2.3.1 Tratamentos eletroquímicos (anodização)	26
2.3.2 Tratamentos de Conversão Química (CC)	30
2.3.2.1 Conversão Química de Cromato (CCC)	30
2.3.2.2 Conversão Química de Cromato e/ou Fosfato	31
2.3.2.3 Camadas de Conversão na Ausência do Cr (VI)	32
2.4 Tratamento de Superfícies pelo Processo Sol-Gel (SGP)	35
2.4.1 Filmes a Base de Silanos como Tratamento Alternativo ao Cromo	41
2.4.2 Filmes de Silanos Aditivados	44
2.4.3 Silanos com Polímeros (Filmes Híbridos Orgânicos-Inorgânico)	48
2.5 Principais Técnicas Utilizadas	52
2.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	52
2.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	52
2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	53
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	53
2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	54
3. OBJETIVOS	55
4. PARTE EXPERIMENTAL-MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Liga de Alumínio AA6063T5	56
4.2 Preparação da Superfície dos Substratos	56
4.3 Preparação dos Híbridos	57

4.3.1	Precusores Utilizados/Síntese dos Híbridos	58
4.3.2	Deposição do Sol Híbrido – Processo <i>Dip Coating</i>	60
4.3.3	Tratamento Térmico (Cura) das Amostras Revestidas	60
4.4	Estudo da Preparação da Superfície da Liga AA6063T5	61
4.4.1	Medidas Eletroquímicas	61
4.4.2	Análises de superfície	62
4.5	Estudo dos Revestimentos híbridos	63
4.5.1	Medidas Eletroquímicas	63
4.5.2	Caracterização Química e Microestrutural	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Estudos da Preparação da Superfície da Liga AA6063T5	66
5.1.1	Medidas Eletroquímicas	66
5.1.2	Análise de Superfície	71
5.1.3	Discussão	77
5.1.4	Conclusões Parciais	85
5.2	Preparação, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Revestimentos Híbridos	86
5.2.1	Estudos dos Revestimentos Híbridos	86
5.2.1.1	Caracterização Física e Química	97
5.2.1.2	Caracterização Eletroquímica	103
5.2.2	Efeito da Adição de Ce (IV)	105
5.2.3	- Efeito do Tempo de Exposição	106
5.2.4	Rugosidade da superfície e Análise Elementar/Espessura dos Revestimentos	108
5.2.5	– Conclusões Parciais	111
6	Conclusões	112
7	Perspectivas	113
8	Referências	

1. INTRODUÇÃO

A preparação da superfície de ligas de alumínio envolve tanto os processos de limpeza da superfície como do uso de técnicas de proteção a corrosão. A limpeza tem a finalidade de melhorar o acabamento retirando marcas de laminação, riscos, carepas, óxidos e facilitar a aderência de revestimentos e pinturas. As técnicas de proteção envolvem formas de impedir a degradação de revestimentos e a entrada de espécies que desencadeiem a corrosão como cloreto, água, nitrato, sulfato, oriundos de atmosfera salina, principalmente de regiões litorâneas ou de ambientes industriais [3].

Os procedimentos de preparação de superfície dependem de uma infinidade de parâmetros técnico-físico-químicos que estão intrinsecamente relacionados ao tratamento utilizado, composição da liga, tipo de processo térmico aplicado a cada liga, e ao ambiente em que vai ser exposto.

Para limpeza da superfície, um processo viável para a indústria seria o uso de polimento químico, onde o único inconveniente é o consumo de reagentes e seu descarte.

As soluções empregadas para limpeza da superfície são baseadas em soluções ácidas ou soluções alcalinas. O ataque alcalino é um método tradicional para preparar a superfície, uma vez que deixa uma aparência fosca esteticamente agradável. O método mais utilizado industrialmente usa solução de hidróxido de sódio para atacar a superfície do alumínio, no entanto, recorre a aditivos como fluoretos e complexantes para clarear e tornar a superfície mais uniforme, no entanto, há inconvenientes ao ecossistema [3, 8]. Uma metodologia alternativa de polimento químico alcalino utilizado na liga AA6063T5 foi otimizada nessa tese, sendo objeto de estudo e comparação com polimento mecânico e com a liga como recebida da indústria.

Por outro lado, estudos relacionados à proteção contra corrosão utilizando revestimentos ambientalmente corretos em substituição aos tratamentos a base de cromo Cr (VI), e que confirmam ao material maior resistência mecânica à abrasão e maior resistência à corrosão estão em franco desenvolvimento. Um dos revestimentos que confere e pode aperfeiçoar ainda mais tais características, dependendo das condições de preparação, é o híbrido orgânico-inorgânico siloxano-PMMA (polimetilmetacrilato) sintetizado pelo processo sol-gel (SGP).

Combinando as características do PMMA e do siloxano pode-se utilizá-lo como revestimento protetor em ligas de alumínio para potencializar a resistência à corrosão em ambientes de atmosfera agressiva rica em cloretos como nas cidades litorâneas.

Entre as propriedades desse híbrido estão a resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e risco, custo relativamente baixo, fácil processabilidade, e transparente, permitindo ainda o uso de *primers* e pinturas. Esse tipo de material foi desenvolvido, sendo o segundo objeto de estudo deste trabalho.

Outro fator desencadeante do desenvolvimento dessa pesquisa é que não existem referências utilizando esse tratamento na liga AA6063T5 utilizada na construção civil e nem um estudo comparativo de resistência a corrosão desse revestimento com outros tipos de tratamento, como por exemplo, a modificação desse híbrido pela adição de espécies com função auto-sealing (auto-regeneração da língua inglesa *self-healing*) como o cério (Ce).

Por conseguinte esta tese está focada no desenvolvimento de novos métodos de preparação de superfície e de proteção contra a corrosão da liga AA6063T5. Métodos esses que foram baseados na limpeza alcalina da superfície da liga, e na preparação do revestimento híbrido pelo processo sol-gel (SGP), e pela modificação desse revestimento pela adição da terra rara, cério. Esses métodos devem fornecer estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão, e obedecer a legislação ambiental e ser viável economicamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio são um dos materiais mais consumidos pela engenharia no mundo ficando apenas atrás do aço [1]. Tal consumo é explicado por meio das propriedades apresentadas pelo alumínio que possui baixo peso específico e consegue, em algumas ligas, igualar a resistência mecânica dos aços estruturais. O alumínio traz vantagens consideráveis tais como boa condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão, ótima aparência estética, leveza, moldabilidade, soldabilidade, reciclável, além de poder combinar-se com a maioria dos metais [2]. O alumínio fundido dissolve outros metais e quando se resfria e se solidifica, alguns desses elementos ficam retidos na solução sólida conduzindo a formação de ligas de estrutura mais rígida.

As ligas de Al foram divididas em série de acordo com a composição dos elementos e, para designá-las, foi estabelecido pela IADS (International Alloy Designation System), a Associação de Alumínio (AA), um sistema numérico de quatro dígitos. O primeiro dos quatro dígitos indica o grupo dos elementos majoritários que determinam as características da liga que são o cobre, silício, magnésio, zinco e manganês, o que corresponde a série da liga. O segundo dígito está relacionado com modificações que foram feitas à liga, em que a original tem este dígito igual a zero e as que sofrem modificação são numeradas de 1-9. Os dois últimos dígitos na série 1xxx estão relacionados com a pureza da liga, por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45%, enquanto a liga 1200 tem uma pureza 99%. Para as outras ligas estes dígitos tem pouco significado e servem para identificar diferentes ligas de alumínio na série com relação ao seu uso e aplicabilidade.

A adição de elementos secundários como zircônio, prata, bismuto, boro, vanádio podem conferir propriedades especiais à liga básica como resistência à corrosão, usinabilidade etc. Outros elementos como ferro, sódio, estrôncio, antimônio são considerados impurezas que podem alterar de alguma forma as propriedades da liga como, por exemplo, baixar a resistência à corrosão.

A **Tabela 2.1** mostra os elementos de liga, sua série correspondente e efeito maléfico ou deletério que cada elemento pode proporcionar à liga [3].

Tabela 2.1 – Designação da série e efeitos dos elementos na liga [3].

Elementos	Série	Efeito dos elementos de liga
Alumínio	1xxx	Excelente resistência a corrosão Baixa resistência mecânica Excelente usinabilidade
Cu	2xxx	Aumenta a resistência mecânica Diminui a resistência a corrosão Aumenta a ductibilidade/soldagem dificultada
Mn	3xxx	Aumenta a resistência mecânica Boa resistência corrosão
Si	4xxx	Reduz o PF e o coeficiente de expansão Diminui a usinabilidade e melhora a soldabilidade
Mg	5xxx	Aumenta a resistência mecânica Melhora a resistência a corrosão em meio salino Soldagem facilitada
Si e Mg	6xxx	Melhora as propriedades mecânicas Boa resistência à corrosão
Mg e Zn	7xxx	Aumenta a resistência mecânica Aumenta a ductibilidade
Fe e Si	8xxx	Melhora as propriedades mecânica

As ligas são divididas em dois grupos:

- As tratáveis termicamente em que estão inclusas as ligas da série 2xxx, 7xxx, e a liga da série 6xxx, como por exemplo, a liga a AA6063T5 investigada nesta tese.
- Não tratáveis termicamente em que estão inclusas as séries 1xxx, 3xxx, 4xxx, 5xxx.

2.1.1 Série 6000 e a liga AA6063T5

As ligas de alumínio da série 6000 têm uma ampla faixa de aplicação, especialmente na construção civil, indústria automotiva e aeronáutica [4]. Pertencem ao grupo de ligas comerciais com um consumo mundial que gira em torno de seis milhões de toneladas/ano 1992. Os critérios seletivos para a grande utilidade destas ligas estará relacionada à facilidade de serem tratadas termicamente com excelente resistência mecânica, facilidade a encaixes (juntabilidade), facilidade de adquirir formas diferentes (formabilidade), poder ser utilizada como soldas, aparência da superfície atrativa após anodização e adequada para pintura [3].

Esta série contém magnésio e silício como elementos majoritários nas proporções de formação de precipitados Mg_2Si . A formação, a distribuição desses precipitados, assim como a adição de elementos secundários gera após os processos de solubilização, tratamento térmico, solidificação uma quantidade de compostos intermetálicos (fases na liga) de maneira que a composição química e a estrutura morfológica destas fases têm uma influência significativa nas propriedades da liga [4, 5]. Dependendo da composição da liga e dos

tratamentos térmicos e termomecânicos pelos quais passam, podem influenciar diretamente a seleção e o volume de fração das fases intermetálicas. As fases características encontradas na série 6xxx são CuAl_2 , Mg_2Si , CuMgAl_2 , assim como $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ ou $\alpha\text{-Al}_{12}\text{FeSi}$. Outros elementos como Mn, Cr, Mo podem ser sucedâneo do Fe e estabilizar a formação $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{FeMn})_3\text{Si}$ ou $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{FeMn})_3\text{Si}$ [6].

Dependendo do tipo de tratamento térmico que sofrem para melhorar suas propriedades, essas ligas recebem uma designação caracterizada pela letra T seguida por um dígito que varia de 1-10, por exemplo, a liga investigada nesta tese tem a designação geral AA6063T5. A designação para cada tipo de tratamento está sumarizada na Tabela 2 segundo a designação da ABNT/NBR-6835 (1981).

Tabela 2.2 – Especificação dos tipos de tratamento térmicos (ABNT/NBR-6835).

Designação	Tipo de tratamento
T1	Conformação em temperatura elevada Resfriamento Envelhecimento natural Produtos não trabalhados a frio após o resfriamento
T2	Conformação em temperatura elevada Resfriamento Envelhecimento natural Produtos trabalhados a frio após o resfriamento
T3	Solubilizado Envelhecido naturalmente Produtos trabalhados a frio após solubilização
T4	Solubilizado Envelhecimento natural Produtos não trabalhados a frio após solubilização
T5	Conformação em temperatura elevada Resfriamento Envelhecimento artificial
T6	Solubilizado Envelhecido artificialmente Produtos não trabalhados a frio após solubilização
T7	Solubilizado Estabilizado (superenvelhecimento) além da máxima dureza
T8	Solubilizado Envelhecido artificialmente Produtos trabalhados a frio após solubilização
T9	Solubilizado Envelhecido artificialmente Produtos trabalhados a frio
T10	Conformação em temperatura elevada Resfriamento Envelhecimento artificial

2.2 Preparo da Superfície de Ligas de Alumínio

Os pré-tratamentos de superfícies utilizados em ligas de Alumínio visam eliminar marcas oriundas do processo de conformação e laminação, riscos espúrios originados durante seu manuseio e transporte, procedimentos realizados para melhorar o acabamento final das peças, além de poderem funcionar como pontos de ancoragem e aderência a revestimentos e/ou pinturas para proteção contra a corrosão em ambientes agressivos às ligas.

Os processos de preparação de superfície são classificados, industrialmente, como mecânico, eletrolítico ou químico [3,7]. Os processos mecânicos, extensivamente utilizados no procedimento de preparação de superfícies para testes de corrosão, requerem equipamentos específicos de alto custo, produzem incrustações de partículas, resíduos em pó na superfície da liga. Além disso, os processos mecânicos podem ocasionar problemas de saúde ao operador. Esse conjunto de fatores inviabiliza economicamente seu uso na indústria.

O processo eletrolítico demanda alto consumo de energia elétrica e a instalação da planta industrial é muito complexa [8]. Destes, o que requer menor custo de manutenção é o tratamento químico, mais recente que o eletrolítico, instalação da planta menos dispendiosa, e não necessita de corrente elétrica. O método mais utilizado industrialmente usa solução de hidróxido de sódio [8] para atacar a superfície do alumínio, no entanto, recorrem a aditivos como fluoretos e complexantes para clarear e tornar a superfície mais uniforme. Esses aditivos agredem o ambiente tornando oneroso o processo de tratamento de efluentes.

Na literatura [7] existe uma quantidade enorme de tipos de pré-tratamentos de superfícies em ligas de Al utilizando as mais variadas soluções ácidas ou alcalinas. Porém, não se observa uma compreensão detalhada acerca desses processos, sendo mencionados por siglas, e vários estão publicados como patentes. Não há uma informação conclusiva relacionada à modificação da superfície causada por esses tratamentos.

O efeito desses pré-tratamentos de superfície nas diferentes ligas de alumínio em relação à taxa de ataque e comportamento contra a corrosão é complexo, e alguns dados publicados são contraditórios. Enquanto alguns [9] relatam que a susceptibilidade à corrosão localizada é aumentada pelo aumento do grau de polimento, outros [10] têm reportado resultados na direção oposta.

A influência de impurezas no tratamento de superfície tem sido investigada [11] e geralmente a textura da superfície da liga é extremamente dependente de impurezas intermetálicas, incluindo entre outros fatores a adsorção de espécies do eletrólito. A presença de Mg age aumentando a espessura do filme de alumina preparado por anodização, assim

aumenta sua resistência à corrosão. Impurezas de cobre localizadas logo abaixo da alumina, após tratamento por polimento eletrolítico ou químico, os íons podem ser ejetados até a interface filme/eletrolito devido a sua maior mobilidade, definindo a camada de óxido do filme e a orientação do grão. Os elementos ferro e silício presentes na liga definem a posição dos sítios catódicos com a dissolução da alumina durante o tratamento.

A influência do grau de polimento mecânico [12] na liga AA5083 no comportamento contra a corrosão revelou que a amostra polida até granulometria 1200 possui maior susceptibilidade à corrosão localizada alcalina do que a polida até granulometria 80. Esse tipo de corrosão ocorre como consequência da alcalinização da área ao redor dos compostos intermetálicos, os quais estão em maior quantidade numa superfície mais exposta.

O efeito de vários aditivos na taxa de ataque em solução de NaOH é bem mais complexo e os pré-tratamentos são encontrados em patentes [7]. Sabe-se que o mecanismo de corrosão do alumínio em solução alcalina se inicia com a dissolução do filme passivo, transferência de carga na superfície do eletrodo, formação de produtos de corrosão e geração de hidrogênio [13].

Os procedimentos típicos de polimentos eletrolíticos utilizados na indústria são os processos denominados a) Alcoa/Alzak, b) Battelle, c) Brytal, e d) Banhos de ácido perclórico. As soluções utilizadas e os parâmetros temperatura, densidade de corrente, tempo de cada processo estão sumarizados na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3 – Procedimentos típicos para os processos de polimento eletrolítico [14].

Processo	Eletrolito	T / °C	i / mAcm ⁻²	t / min
ALCOA / Alzak	HB ₄ F ₄ (2,5%)	30	18-55	5-10
Battelle	H ₂ SO ₄ (4-14%) H ₃ PO ₄ (57-75%) Ácido crômico (6,5-9%)	80	100-150	15
Brytal	Na ₂ CO ₃ (15%) Na ₃ PO ₄ (5%)	80	40-50	8-10
Banhos de ácido perclórico	HClO ₄ (34,5%) Anidrido acético (65,5%) (CH ₃ CO) ₂	20	10	-

O processo ALCOA [14] ou Alzak deixa um resíduo escuro de finas partículas de óxido, que geralmente pode ser removido por um banho rápido de HNO_3 10%. Este processo [8] produz um grau de polimento similar ao obtido pelo processo Brytal, no entanto, o uso do ácido fluorbórico causa sérios problemas ambientais.

O processo Battelle consiste de uma mistura dos ácidos fosfórico, sulfúrico e crômico. Esse processo requer agitação mecânica, ao contrário do processo ALCOA e Brytal [14], além de necessitar de desengraxe alcalino antes e após o tratamento, o uso de ácido crômico empregado para aumentar o brilho pode causar também sérios problemas ambientais devido ao efeito tóxico e carcinogênico causado pela formação de Cr^{3+} durante o processo.

O processo Brytal, patenteado por Pullen [14], emprega eletrólitos alcalinos e produz uma fina camada de óxido. Fosfatos de alumínio e sulfatos alcalinos são adicionados para melhorar a refletividade das ligas de alumínio, embora usado em muitos países, o número de instalações tem reduzido desde 1950 graças ao desenvolvimento de ligas de alumínio com melhores resultados [8].

Os banhos de ácido perclórico [8] são similares ao polimento pelo processo Brytal, mas devido ao elevado custo do banho e sério risco de explosão caso a temperatura exceda 25 °C, esse processo não é muito empregado.

Os processos eletrolíticos alcalinos são mais baratos que os ácidos, entretanto, os banhos de ácidos concentrados requerem controles menos rígidos em relação à composição das ligas e menor manutenção dos banhos [14].

Um dos métodos sugeridos para melhorar o pré-tratamento de ligas é o polimento químico-mecânico que envolve simultaneamente uma reação química e abrasão mecânica [15]. Uma pasta é preparada à base de ácido fosfórico contendo alumina como agente abrasivo e uma substância oxidante, geralmente H_2O_2 , KMnO_4 , KIO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Entretanto, o custo desse tratamento muito elevado, inviabiliza seu uso num ambiente industrial, sendo empregado apenas em polimentos mais nobres.

A preparação de superfície, utilizada na indústria, por processo estritamente químico é mais recente que o polimento eletrolítico e os aperfeiçoamentos realizados nas condições dos tratamentos estão paulatinamente substituindo o processo eletrolítico [8]. A **Tabela 2.4** mostra os procedimentos típicos realizados na preparação de superfície de ligas de alumínio por processo químico [8].

Tabela 2.4 – Procedimentos típicos para processos de polimento químico [8].

Processo	Eletrólito	T / °C	Tempo / s
Alupol	H ₃ PO ₄ 75% H ₂ SO ₄ 25%	100	45 - 300
Banho fosfórico/nítrico	H ₃ PO ₄ 80,5% HNO ₃ 3,5%	90	45 - 300
Banho fosfórico/ nítrico/acético	H ₃ PO ₄ 80% HNO ₃ 5% CH ₃ COOH 15%	100 - 120	120 - 360
Processo Erftwerk (E. W)	HNO ₃ 13% NH ₄ NF ₂ 16% Pb(NO ₃) ₂ 0,02%	55 – 75	15 – 20
Banho alcalino	NaOH ou KOH 6–40 g L ⁻¹ NaNO ₃ ou KNO ₃ 12–40 g L ⁻¹	60 - 80	

O polimento químico está condicionado à velocidade de dissolução ou ataque da solução na liga e pela formação ou não de um filme responsável pela inibição do ataque. A eficiência do tratamento em escala micrométrica depende da dissolução/formação periódica do filme de óxido, assim como das condições do processo.

No processo Alupol a solução de ataque não produz óxidos na superfície, mas produz um filme branco de fosfato de alumínio que pode ser removido com solução 30 g L⁻¹ de ácido crômico, fosfórico ou sulfúrico a uma temperatura de 60 a 80°C. A taxa de dissolução é baixa, em torno de 1,7 µm min⁻¹.

Comparado ao processo Alupol, o banho fosfórico/nítrico promove um acabamento mais uniforme e o ácido nítrico, por ser um agente oxidante, reforça a camada de óxido aumentando a passivação da superfície da liga. Este processo, no entanto, é utilizado após o acabamento mecânico, é adicionado de Cu para aumentar o brilho e apropriado para alumínio comercial e ligas de alumínio contendo Mg e Mn. O ácido acético adicionado a esse banho aumenta a velocidade de ataque na faixa de 5 a 25 µm min⁻¹ de espessura da liga, mas diminui a vida útil da solução devido à perdas por volatilização.

O processo Erftwerk, amplamente usado na Alemanha nas ligas da série 5xxx e 6xxx, apresenta elevada taxa de dissolução com perda de 25 a 50 $\mu\text{m min}^{-1}$ de alumínio. Esse processo após polimento químico conforme citado na **Tabela 2.4** segue uma seqüência de procedimentos para melhorar a estética e proteção das peças, sendo passivadas com ácido crômico 0,06%, lavadas em água, anodizadas em ácido sulfúrico, lavadas em água destilada e seladas em água quente.

Uma quantidade enorme de banhos de polimento químico alcalinos tem sido proposta para a preparação da superfície de ligas de alumínio, e muito deles estão protegidos por patentes, porém, ainda pouco utilizados na indústria devido à taxa de ataque da solução alcalina ser bastante severa quando comparada ao ataque ácido. Um desses banhos chamado de Alupol I (patenteado na suíça) tem em sua composição hidróxido de sódio, nitrato de sódio e pequenas quantidades de fosfato de sódio. Outros banhos alcalinos utilizam os metais Ni, Cu, Zn, Sb, adicionado a sais de fosfato, sulfato, nitratos em sua composição. Esse tipo de polimento dificulta o processo de tratamento de efluentes, uma vez que tais metais causam sérios problemas ao meio ambiente.

Uma metodologia de um polimento químico alcalino contendo hidróxido de sódio, cloreto de sódio e sulfato de sódio [16] foi otimizada numa condição de tempo e temperatura de tratamento, sendo objeto de estudo de uma parte dessa tese.

2.3 Preparação da Superfície de Ligas de Alumínio

Na literatura científica existe uma quantidade enorme de trabalhos utilizando as mais variadas tecnologias de deposição de revestimentos para proteger contra a corrosão ou desgaste ligas de metálicas: deposição física a vapor (PVD)[3], deposição química a vapor (CVD) [3], deposição eletroquímica (ED) [27], aspersão térmica de alta velocidade (HVOF)[106], camadas de conversão química de cromatos (CCC) [29], camadas de conversão na ausência de cromatos (CC) [28], e a tecnologia do processo sol-gel (SGP) [38], extensivamente investigado nessa década. A tecnologia HVOF parece ser a mais promissora, já tendo algumas aplicações comerciais, mas encontra ainda dificuldades e desafios para produção em escala industrial. Foi realizada nos itens que se seguem uma revisão a cerca dos tratamentos de superfície mais utilizados na indústria, e os mais investigados em centros de pesquisas/universidades.

2.3.1 Tratamentos eletroquímicos (anodização)

A idéia de espessar a camada de óxido natural do alumínio foi mencionada pela primeira vez por Buff em 1857 [3], que observou que o alumínio tornava-se coberto com um filme de óxido quando colocado na posição de anodo em uma célula eletrolítica. Essa idéia gerou a primeira patente elaborada por Frenchman de Saint-Martin em 1911 que propôs um processo de anodização em ácido sulfúrico contendo sulfato de ferro. A partir de então vários processos e variantes dessa patente tem sido desenvolvidos como a anodização crômica utilizada na proteção do Duralumin em partes de aviões em 1923, anodização oxálica desenvolvida no Japão e na Europa em 1930 com o nome Eloxal (Elektrolytisch Oxidierts aluminium), anodização sulfúrica patenteada por Gower e O' Brien em 1937 [3].

A anodização crômica e sulfúrica assim como suas variantes [7] tem sido amplamente usada na indústria. Esses tratamentos são específicos para ligas de Al, e consistem do crescimento de uma camada de óxido de estrutura diferente da camada de óxido natural do alumínio, produzida pela aplicação de um potencial ou uma corrente anódica [8] na amostra de alumínio imersa no respectivo eletrólito. A espessura dessa camada varia de poucos micrometros a 100 μm , ou seja, é 10^3 a 10^4 vezes mais espessa do que a camada de óxido natural que tem espessura da ordem de 5-10 nm [3]. Em tais eletrólitos como ácido sulfúrico e ácido crômico, a camada anódica é bem conhecida por apresentar uma estrutura duplex, sendo uma porosa composta de células hexagonais perfuradas por microporos, e outra chamada camada barreira como mostra a **Figura 2.1**.

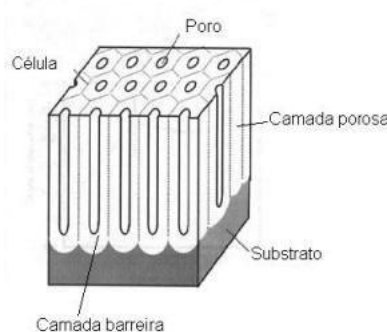


Figura 2.1 – Estrutura esquemática da camada anódica formada por anodização do alumínio [17].

A primeira aplicação da anodização foi utilizada em filmes dielétricos produzidos em ácido bórico para uso em capacitores eletrolíticos. Existe uma quantidade vasta de anodizações em diversos meios eletrolíticos na literatura de patentes, porém, desses poucos

tem importância industrial. Os melhores e mais conhecidos industrialmente com uma ampla variedade de razões são mencionados abaixo:

a. Anodização em ácido sulfúrico (SA)

O processo de anodização em ácido sulfúrico é o mais usado na indústria atualmente principalmente por ser o que apresenta maior eficiência em relação à proteção contra descolorimento, ‘menor custo’ e menor ‘impacto ambiental’. Essa anodização exibe cores de prata, bronze e cor cinza dependendo do tipo de liga utilizada com espessura da camada anódica podendo variar de 1 μm - 100 μm dependendo do uso [3, 7, 8,]. Quando comparado a outros eletrólitos apresenta problemas relacionados à resistência à fadiga [18, 19]. Por essa razão e por oferecer maior resistência à corrosão é que se usa ainda hoje a anodização em ácido crômico (CA).

b. Anodização em ácido crômico (CA)

Esse processo é amplamente utilizado em ligas aeronáuticas da série 2000 e 7000 em partes das aeronaves com estruturas rebitadas e em equipamentos navais com o propósito de melhorar sua resistência à corrosão em serviço. A camada anódica é menos espessa (5 μm) do que no processo em meio sulfúrico, e normalmente de cor cinza na liga AA1050 podendo também ter coloração levemente escura dependendo da liga, fornecendo boa adesão para pinturas [3, 7, 8]. O processo de anodização crômica tem sido reportado como sendo o mais eficiente em termos de resistência à corrosão e à fadiga [19, 20], no entanto, esses banhos contém Cr(VI), altamente tóxico e cancerígeno que devem ser banidos definitivamente de processos industriais como já fez o parlamento europeu por projeto de lei que proibiu seu uso desde julho de 2007 [21].

c. Anodização em ácido oxálico (OA)

Esse processo, apesar de nunca ter sido muito difundido, é um processo versátil capaz de produzir camadas de óxido espessa, durabilidade e alta resistência à corrosão com corrente contínua (cc) ou alternada (ca), porém, essas vantagens esbarram no custo e toxicidade, elevados potenciais e a dificuldade no controle da coloração bronze ou ouro. Mesmo assim tem sido utilizada para trabalhos arquitetônicos, e o ácido oxálico tem sido utilizado em

aplicações incluindo **anodização dura** especialmente para ligas da série 3000 e 5000 usando corrente cc ou ca [3, 7, 8].

d. Anodização dura (HA)

A anodização dura tem aplicações na indústria elétrica e mecânica e se refere a uma quantidade de processos realizados a baixa temperatura que produz uma camada de óxido espessa (50-100 μm) e densa. Eles possuem maior resistência à abrasão do que os aços tratados, e suas propriedades de isolamento elétrico são semelhantes à porcelana. O coeficiente de fricção é reduzido pelos produtos teflon, lanolina, dissulfeto de molibdênio [3, 8].

d. Anodização em ácido fosfórico (FA)

Este processo, desenvolvido na década de 1990, produz uma camada de óxido altamente porosa e ideal para preparar a superfície para receber pinturas e adesivos. O tratamento pode ser realizado a corrente direta (processo Boeing), utilizado em partes de aeronaves da companhia aeroespacial Boeing, ou corrente alternada. Esses métodos são utilizados industrialmente com banhos que tem tempo de vida longo e livre de ‘componentes tóxicos’ [3, 7, 8].

Essa anodização de ligas de Al produz também uma camada de óxido porosa como visto no esquema (**Figura 2.1**) e na micrografia abaixo (**Figura 2.2**), que, dependendo da aplicação, a amostra pode passar ou não por um processo hidrotérmico chamado de selagem. A selagem é feita após a anodização com o intuito de aumentar a proteção à corrosão da liga, uma vez que essa camada anódica porosa tem baixa resistência à corrosão em ambientes agressivos [22]. Esse processo de selagem é geralmente explicado pelo ‘fechamento’ dos poros devido às reações químicas entre o meio onde é feito a selagem e a camada de óxido, diminuindo sua porosidade e aumentando sua resistência à corrosão [23]. Esse ‘fechamento’, dependendo do tipo de selagem, pode não ser total [24] e a própria camada de óxido pode influir negativamente na sua vida em fadiga, gerando trincas [19, 20] e desenvolvendo tensões mecânicas na camada de óxido [20]. O processo de selagem pode ser realizado em diversos meios [7, 25], sendo o mais comum água destilada, onde a liga anodizada é imersa em água fervente (95 °C-100 °C).

Camada de óxido anódica na condição não selada tem grande importância, como dito anteriormente, por ter estrutura porosa e oferecer excelente aderência a revestimentos, pinturas, resinas. Tais tratamentos possivelmente podem melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de ligas de alumínio [7, 8]. Essa combinação tem sido bastante utilizada em aplicações aeronáutica e naval, especialmente onde o material fica exposto à água do mar.

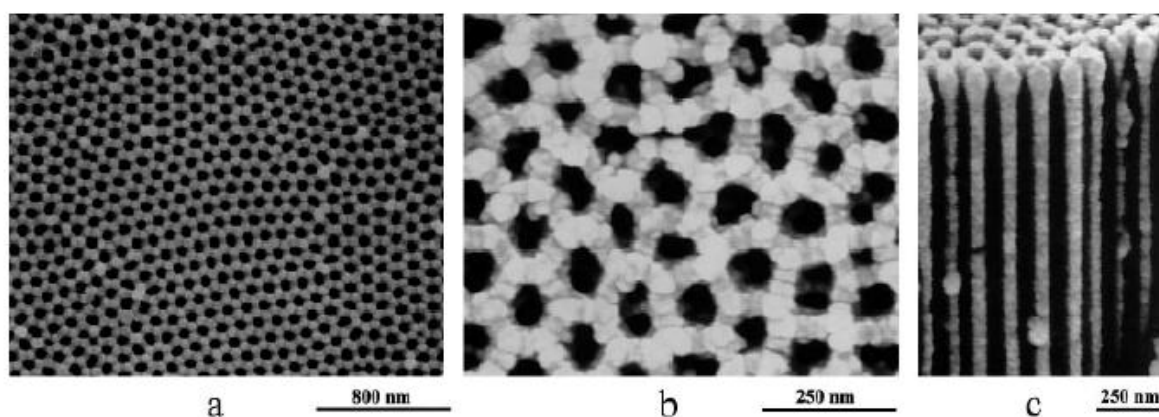


Figura 2.2 – Micrografias obtidas por SEM da estrutura da camada de óxido porosa. (a) e (b) vistas de topo, (c) seção transversal [25].

Alguns autores [26] têm pesquisado a atuação de inibidores de corrosão adicionados ao meio eletrolítico na anodização sulfúrica. Resultados têm demonstrado que a adição do íon molibdato ao meio eletrolítico não altera nem a morfologia e nem a resistência à corrosão da camada de óxido anódica na liga 2024. No entanto, a presença do íon permanganato no meio sulfúrico modifica as propriedades morfológicas da camada de óxido melhorando o seu desempenho contra a corrosão.

Villa Nova [27] pesquisou o efeito das condições de anodização em ácido sulfúrico nas ligas das séries 2024, 7075, 1200. Observou que das quinze condições analisadas relacionadas ao tempo de anodização e às concentrações de ácido sulfúrico (4%, 8%, 15%), apenas no tempo de anodização de 25 minutos não houve formação de trincas superficiais na camada de óxido. Em todas as condições de anodização seguida de selagem observou a presença de trincas maiores e mais profundas na superfície do óxido do que aquelas das amostras apenas anodizadas. Mesmo em amostras anodizadas que não apresentavam trincas, adquiriram trincas após anodização. O autor explicou que há uma expansão volumétrica do óxido, devido à incorporação de água em sua estrutura levando ao aparecimento de tensões localizadas.

2.3.2 Tratamentos de Conversão Química (CC)

Tratamentos de conversão química utilizados em superfícies metálicas produzem camadas protetoras as quais se formam pela reação química entre um metal ou liga metálica e uma solução química, sem o auxílio de energia elétrica, levando-se em conta apenas os parâmetros de temperatura, concentração, tempo da reação química. Entre os processos mais divulgados estão os tratamentos de conversão química de cromatos e ou fosfatos, e os tratamentos na ausência de cromatos [7, 8, 28].

Métodos de proteção contra a corrosão em ligas de Al baseados na produção de revestimentos por conversão química são conhecidos desde o início do século 20, e ainda hoje tem importância significativa na indústria. A principal motivação do uso desse tipo de tratamento obtido por conversão química é de natureza econômica e cinética. Esses requisitos envolvem construção de planta relativamente simples, não exigem energia elétrica e são formados rapidamente, além disso, o custo é insignificante quando comparado ao processo de anodização. Associada a esses fatores possui adequada resistência à corrosão e é útil na adesão de pinturas [7, 8].

Os tratamentos de conversão química produzem uma camada de óxido complexa e fina que pode alcançar entre 0,05 μm – 0,15 μm . A formação desses óxidos complexos pode ser obtida em banhos ácidos ou alcalinos, de banhos de cromato e/ou fosfato [3, 7]. Os tratamentos de conversão química utilizados na indústria podem ser classificados em dois tipos:

- **Conversão Química de Cromato (CCC)**
- **Conversão Química de Cromato e/ou Fosfato**

2.3.2.1 Conversão Química de Cromato (CCC)

O primeiro tratamento de CCC foi desenvolvido por O. Bauer e O. Vogel em 1915 que sugeriram a oxidação do alumínio numa solução contendo carbonato de potássio, bicarbonato de sódio e dicromato de potássio por 2 h a 90 °C. Uma modificação desse processo foi patenteada em 1923, sendo conhecida pela abreviação MVB (Modified Bauer-Vogel Process). Várias patentes e modificações baseadas no processo MVB foram realizadas até 1940.

Hoje esses tratamentos são raramente empregados, uma vez que foi desenvolvida uma vasta quantidade de métodos mais rápidos e mais eficientes [7] de 1941, ano da primeira publicação até 1996. Nesse período o processo de CCC que mais se destacou foi batizado de FPL (Forest Products Laboratory), composto de ácido sulfúrico-dicromato, quando Eickner e Schowalter [7] compararam uma variedade de tratamentos utilizados na indústria de aeronaves nos EUA e reportaram que esse oferecia alto desempenho em resistência e durabilidade. Esse processo utilizava baixíssimas concentrações de cromato e tempo de tratamento reduzido. No entanto, nessas condições, algumas vezes faltava uniformidade ao tratamento, principalmente, nas partes com soldas, com efeitos adversos na resistência e durabilidade. Grandes esforços foram feitos por Boeing e outros pesquisadores na intenção de aperfeiçoar o processo FPL, desenvolver outro tratamento e incluir a anodização em ácido fosfórico que começou a ser usado em 1990.

2.3.2.2 Conversão Química de Cromato e/ou Fosfato

Vários métodos foram desenvolvidos desde 1945, sendo conhecidos pelas suas marcas registradas [3]:

- Alodine da American Paint Company
- Bonderite da Continental Park
- Iridite da Allied Kelite Product

Essas soluções são compostas de fosfatos, fluoretos e cromatos. Algumas soluções, além dessas marcas, podem ser encontradas. Banhos contendo anidrido de cromo, ácido fosfórico e ácido fluorídrico. Esse tipo de conversão é amplamente utilizado na indústria de construção civil em ligas de Al da série 6000, onde se obtém camadas com boa resistência e excelente aderência de pinturas.

Soluções contendo ácido crômico, ácido fluorídrico e ferricianeto de potássio podem oferecer camada de conversão com excelente resistência à corrosão sem necessidade de pintura. Essas são utilizadas na indústria aeroespacial, especialmente, em ligas da série 2000 e 7000.

Estudos por absorção espectrofotométrica [28] na liga AA2024 tratada por CCC da marca comercial Alodine mostram que são obtidos revestimentos com 200 a 1000 nm, e que a camada mais externa contém compostos de cromo com vários estados de oxidação, ferrocianetos e água. Em testes de névoa salina a camada de superfície é removida e

compostos de Cr(VI) residual são reduzidos a Cr_2O_3 hidratado. Cromato residual pode se acumular na região superficial do pite na liga e impedir seu crescimento. Tem sido demonstrado que o grau de formação das CCC da Alodine na liga AA2024T3 é dependente do ferricianeto e que parece servir como mediador na redução de cromato nessa liga, uma vez que íons ferricianeto se adsorvem no $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Estudos por TEM das CCC revelaram que sua morfologia depende da orientação cristalográfica dos grãos de alumínio. A precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hidratado ocorre nos grãos vizinhos contendo impurezas, enquanto o alumínio se dissolve principalmente na área central dos grãos. Provavelmente por conta dessas camadas obtidas em ligas binárias Al-Cu de cromato-fluoreto são heterogêneas, sendo mais finas nas fases que contém cobre.

2.3.2.3 Camadas de Conversão na Ausência do Cr (VI)

Autores [29] têm pesquisado o papel do cromo na inibição de corrosão de ligas de alumínio e a alta eficiência de proteção das camadas tem sido atribuída a alguns fatores como:

- Mobilidade do Cr (VI) atribuindo à camada a propriedade de auto-reconstrução (self-healing).
- Oxiânions de Cr (VI) (cromato e dicromato) reagem rapidamente com a superfície do Al inibindo a reação catódica.
- Óxidos hidratados de Cr (III) fornecem camada particularmente inerte, hidrofóbica e estável numa ampla faixa de pH.
- Oxiânions de Cr (VI) possuem potencial zeta mais baixo do que a camada de óxido de Al impedindo a adsorção de cloreto.

Apesar da alta eficiência de proteção das camadas de conversão de cromato, a natureza carcinogênica e a elevada toxicidade do Cr (VI) residual presente nesse tipo de tratamento e o custo de sua eliminação do ambiente fizeram com que vários países, a partir da década de 90, começassem a impor restrições ao seu uso na indústria, tanto é que o parlamento europeu em 2007 eliminou totalmente sua utilização. Isso gerou uma corrida na comunidade científica na busca de substituir o cromo das formulações tanto dos tratamentos de conversão química (CC) como das anodizações.

O efeito de inibição de corrosão de ligas de alumínio por molibdato é bem conhecido, e de acordo com autores [28] impede corrosão por pite em pH 7 a pH 9 em decorrência da entrada do óxido de molibdênio no pite. Compostos de Mo (VI) e Mo (IV) foram detectados utilizando a espectroscopia Auger na análise do óxido de molibdênio acumulado nos pites.

A inserção de molibdênio [28] na liga AA3103 em doses de 5×10^{16} íon/cm² diminui o número de fendas na camada de óxido e aumenta o E_{pite} no valor de 0,16 V em solução de 0,1 M NaCl. A camada de óxido contém molibdênio oxidado Mo (IV) e Mo(VI) e a fraca adsorção de cloreto nessas camadas de conversão foi atribuída ao abaixamento do ponto isoelétrico pelo molibdênio.

A liga AA6061 foi investigada utilizando soluções de molibdato de sódio sob condições de deposição eletroquímica e por simples imersão das amostras [28]. Os resultados obtidos por EIS e XPS após 60 dias na solução de NaCl 3,5% demonstraram que o tratamento direto com molibdato não oferece tanta proteção como no método de ativação eletroquímica. A proteção fornecida a essas camadas, nesse método, foi atribuída à maior quantidade de ânions molibdato na superfície das camadas limitando a penetração de cloreto.

A resistência à corrosão em ligas de alumínio foi também investigada pela inserção de íons tungstênio na sua superfície [28] sendo observado que concentrações de 7×10^{15} a 9×10^{16} íons de tungstênio inseridas na liga AA1100 estende a corrosão por pite em solução neutra de cloreto. Resultado obtido por CP mostrou densidade de corrente mais baixa para a liga implantada do que para não modificada. No entanto, a diminuição da resistência à corrosão em solução fracamente básica de cloreto foi atribuída à instabilidade do WO₃ na superfície da camada. Melhores desempenhos foram obtidos em concentrações atômicas maiores do que 9% at. W.

Estudos de inibição de corrosão da liga AA6061-T6 foram realizados [30] com duas séries de tratamentos de superfície com solução de KMnO₄. A primeira série de grupos de amostras utilizou solução de KMnO₄, solução de KMnO₄ mais NaCl em diferentes valores de pH e tempos de tratamento. Na outra série, amostras foram seladas em água fervente mais KMnO₄, e selada com silicato de sódio. Utilizaram-se as técnicas EIS, CP, e XPS após 30 dias em NaCl. Os resultados mostraram que o tratamento com KMnO₄ melhora a proteção devido a camada passiva de óxido de Mn formada sobre a camada de óxido de Al. Porém, o aumento do tempo de tratamento influi negativamente a resistência a corrosão, com boa proteção em 3 h de tratamento em pH neutro. A melhor proteção alcançada foi com a etapa de selagem devido à formação de compostos de silicatos de alumínio.

Diferentemente de outros oxidantes estudados, o permanganato de potássio inibe a dissolução de liga de alumínio, porém, não impede a formação das camadas de conversão (CC). As CC obtida na presença de KMnO₄ são comparáveis em termos de proteção às CC obtidas de formulações que contém nitratos e selados em água quente. A adição de KMnO₄

em formulações que continham molibdatos-carbonatos resultou em CC menos porosas, especialmente em elevadas temperaturas da solução [28].

M. Dabala et al. [31] investigaram camadas de conversão de cério sobre as ligas AA6061, AA2618 utilizando soluções de nitrato de cério, cloreto de cério e compararam a eficiência de proteção com a camada de conversão de cromato. As camadas de conversão de cério mostraram eficiências comparáveis às camadas de cromato. Os tratamentos em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ numa concentração de 500 ppm (5 mM) a 100 °C produziram camadas uniformes, enquanto que os tratamentos em solução de CeCl_3 mostraram partes trincadas com morfologia de barro rachado. Camadas mais espessas foram obtidas para a liga AA2618 devido à presença de partículas intermetálicas mais dispersas com características catódicas. Como aplicação industrial essas camadas ficam limitadas apenas pelo longo tempo de aplicação, porém, bastante interessante devido ao reduzido impacto ambiental.

Outro trabalho, M. Dabala et al. [32] obtiveram resultados similares com a liga AA5083 em soluções de CeCl_3 produzindo camada não uniforme. Em ligas contendo cobre (AA2024 e AA7075) os tratamentos com sais de cério devem ser precedidos por preparação da superfície especial para diminuição da quantidade de compostos intermetálicos [28].

M. Bethencourt et al. [33] investigaram três métodos de tratamentos para obtenção de camadas de conversão ricas em Ce (III) utilizando solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ depositadas sobre a liga AA5083. Esses métodos foram baseados na ativação elétrica em diferentes correntes catódicas no intuito de ativar a deposição do cério, ativação térmica a 90 °C para acelerar a formação da camada de óxido, e ativação térmica a 50 °C com H_2O_2 para acelerar tanto a deposição do cério como a formação da camada de óxido. Medidas de polarização linear mostraram que o último tratamento é que obteve melhor desempenho. Esses estudos tem revelado ainda que essas camadas possuam natureza heterogênea sendo composta de ilhas de cério situadas nas partículas catódicas Al (Fe, Cr, Mn), e uma camada de óxido sobre a matriz do Al.

Alguns pesquisadores têm obtido patentes de processos baseados em camadas de conversão de soluções de Cr (III) [34, 35], e poucos divulgados na literatura. Hui-Cheng et al. [36] investigaram camadas de conversão de solução de cromo (III) na liga AA6063 utilizando como inibidor de corrosão a solução de sulfato duplo de potássio e cromo (III) numa concentração de 20g/L. Resultados de EIS, CP em solução 3.5% NaCl mostraram que a camada obtida apresenta melhor desempenho contra a corrosão do que a liga sem camada, sendo confirmado por XPS que o cromo estar na forma Cr_2O_3 e não como componente na forma de Cr (VI).

Em outro trabalho Hui-Cheng et al. [37] adicionou uréia e tiouréia em diferentes concentrações às camadas de conversão de Cr(III), na proteção da liga AA6063. O comportamento eletroquímico das camadas formadas utilizando CP e EIS em 3,5% NaCl mostrou que os respectivos inibidores adicionados em baixas concentrações melhoram a resistência à corrosão quando comparado às camadas sem inibidores. Resultados demonstraram que CC de Cr (III) com tiouréia tem mais efeito de proteção que as CC de Cr (III) com a uréia e a melhor proteção a uma concentração de 160 ppm de tiouréia.

2.4 Tratamento de Superfícies pelo Processo Sol-Gel (SGP)

O processo sol-gel (SGP) é um método de síntese usado inicialmente na produção de materiais inorgânicos como vidros e cerâmicas desde 1842 quando o químico francês J.J. Ebelmen sintetizou óxido de urânio por aquecimento do hidróxido. Entretanto, ficou esquecido porque o processo de aquecimento e envelhecimento originava materiais com rachaduras tendo aplicação limitada até 1950. Naquele ano R. Roy mudou o processo de síntese de óxidos cerâmicos produzindo pó de silicato, processo que ficou popular no mercado. Em 1971 foi patenteado um processo de produção envolvendo a hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) na presença de surfactantes [38]. Em meados de 1980 vários pesquisadores desenvolveram materiais por SGP formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos denominados materiais híbridos orgânico-inorgânico (OIHMs) que possuem propriedades diferentes de seus precursores. Desde então, a tecnologia SGP tem atraído a atenção em diversas áreas, especialmente na química de cerâmicos, polímeros, sendo indispensável na preparação de OIHMs aplicados como revestimentos de proteção contra corrosão em diversas ligas metálicas nas últimas duas décadas [38].

a. Híbridos Sol-gel (OIHMS)

Os materiais híbridos obtidos pelo SGP apresentam propriedades mecânicas, térmicas superiores e totalmente diferentes dos seus precursores individualmente, além disso, combinam estabilidade térmica, química e resistência à abrasão de materiais cerâmicos com as propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros orgânicos [39]. Em suma as propriedades dos materiais híbridos não estão associadas apenas às contribuições individuais de seus constituintes, mas também por fatores associados à natureza interfacial da fase orgânica-inorgânica, do tamanho e da morfologia das fases [40].

a1. Precursores dos Híbridos

Estes materiais podem ser preparados a partir dos precursores alcóxidos metálicos e por alcoxi-silanos ou simplesmente silanos definido como compostos híbridos que podem ser utilizados como agentes acopladores numa interface orgânica/inorgânica importantes na síntese de materiais híbridos [41]. Os alcóxidos metálicos são menos usados que os silanos porque reagem facilmente com água devido à baixa eletronegatividade e elevada acidez de Lewis [38], enquanto que com os alcoxi-silanos a reação é mais branda, sendo por isso extensivamente mais estudada na formação de materiais sol-gel, especialmente com os OIHMs. Dentre os alcóxi-silanos os mais usados no processo sol-gel são os tetraetoxi-silano (TEOS), tetrametoxi-silano (TMOS), e a partir da década de 80 os ORMOSILS (organically modified silicates) tem sido usados como precursores na preparação de materiais híbridos pelo SGP [38]. A **Tabela 5** mostra alguns dos alcoxi-silanos mais usados em revestimentos para proteção contra corrosão.

Tabela 2.5 – Abreviação e nome químico de alguns precursores alcoxi-silanos e alcoxi-silanos modificados organicamente (ORMOSILS) mais usados em revestimentos de proteção contra corrosão em ligas metálicas.

Abreviação	Nomenclatura
TEOS	Tetraetoxi-silano
TMOS	Tetrametoxi-silano
MTES	Metil-trietoxi-silano
MTMS	Metil-trimetoxi-silano
VTMS	Vinil-trimetoxi-silano
PTMS	Fenil-trimetoxi-silano
PHS	Dietilfosfonato-etil-trietoxi-silano
APS	3-Amino-propil-trimetoxi-silano
AEAPS	3-(2-Amino-etil)-amino-propil-trimetoxi-silano
GPTMS	3-glicidoxi-propil-trimetoxi-silano
MPTS	3-Metacriloxi-propil-trimetoxi-silano
MPTMS	γ -Mercapto-propil-trimetoxi-silano
BTESPT	Bis-[3-(trietoxi-silil)-propil]tetrasulfeto

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados como sendo de *Classe I*, onde as duas fases são interligadas por ligações fracas (hidrogênio, Van der Waals), de *Classe II*, onde há formação de ligações químicas (covalentes) ou de *Classe III*, baseada na

combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes *I* e *II*, como mostrado na **Figura 2.3**. A ligação química entre os componentes de natureza orgânica e inorgânica é responsável pelas características físicas do material como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto [40, 42].

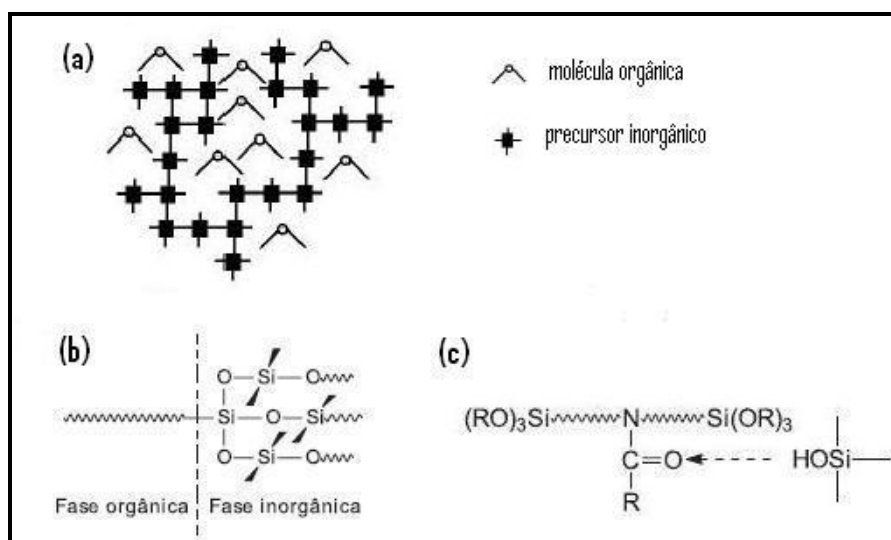
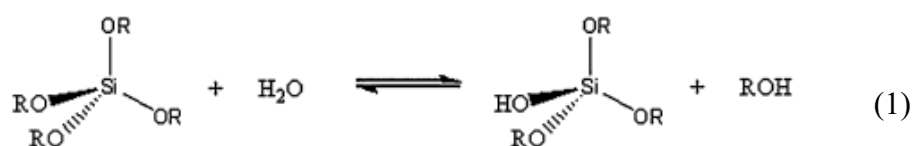


Figura 2.3 - Representação de híbridos orgânico-inorgânicos de (a) Classe I; (b) Classe II e (c) Classe III [40].

a2. Preparação dos Híbridos

As principais vantagens na preparação de OIHMS pelo processo sol-gel estão relacionadas ao elevado grau de pureza dos precursores utilizados, homogeneidade do meio reacional, transparência dos sólidos obtidos, baixa temperatura utilizada no processo de síntese, além de permitir a incorporação de espécies orgânicas dentro da matriz inorgânica sem destruí-la [38, 42-44].

Os alcoxi-silanos tetraalcoxi-silanos, $\text{Si}(\text{OR})_4$, e os ORMOSILS, $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ são compostos que permitem desenvolver OIHMS através das reações de hidrólise e condensação de grupos $\text{Si}(\text{OR})$ como também da polimerização de grupos orgânicos funcionais (R'). As reações de hidrólise (1) e condensação (2) estão representadas na figura abaixo (**Figura 2.4**).



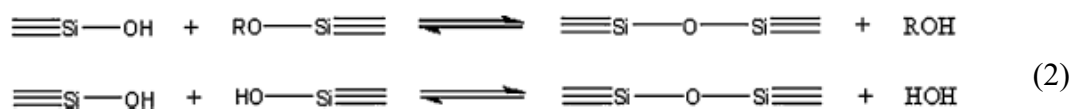


Figura 2.4 – Representação das reações de hidrólise (1) e condensação (2) de alcoxi-silanos [38].

Essas reações do processo sol-gel chamadas de reações de gelificação ocorrem simultaneamente. Na reação de hidrólise o ligante (OR) é substituído por grupos hidroxila por adição nucleofílica da água ao Si e na condensação espécies hidroxiladas de Si formam óxidos de Si ou redes de Si, e os subprodutos água e álcool que permanecem nos poros da rede [42, 45].

No caso dos alcoxi-silanos as reações de gelificação como são lentas são catalisadas por ácidos ou por bases de modo que a estrutura e a morfologia do material híbrido final é extremamente dependente da natureza do catalisador e do pH do meio de reação. Diferentes estruturas são obtidas quando se usa catalisadores ácidos ou básicos. Os arranjos estruturais são reflexos dos domínios de sílica no híbrido.

Na condição de catálise ácida ocorre protonação (H^+) ao oxigênio ligado ao silício, ($\text{Si}-\text{OH}$ ou SiOR), propiciando sua saída, e conseqüentemente, facilitando o ataque nucleofílico ao Si por grupos H_2O no caso da hidrólise ou SiOH para condensação. Como a hidrólise em catálise ácida ocorre muito mais rapidamente do que na alcalina, isso favorece a formação de estruturas mais lineares [42, 45] desenvolvendo sol-géis com cadeias poliméricas e estrutura compacta. A imagem de microscopia eletrônica de varredura foi obtida de um híbrido a base de sílica sintetizada na presença de um ácido (**Figura 2.5a**) ou base (**Figura 2.5b**).

Na condição de catálise básica a hidrólise é mais lenta e os átomos de oxigênio do ligante alcóxido (RO) tendem a repelir o grupo nucleofílico, OH^- , originado da dissociação da água. Assim, o ânion OH^- fica propenso a atacar o átomo de Si, substituindo o grupo OR, e produzindo mais grupos silanóis (SiOH). Nessa condição, as partículas coloidais do híbrido tendem a possuir estruturas bastante ramificadas e esféricas (**Figura 2.5b**).

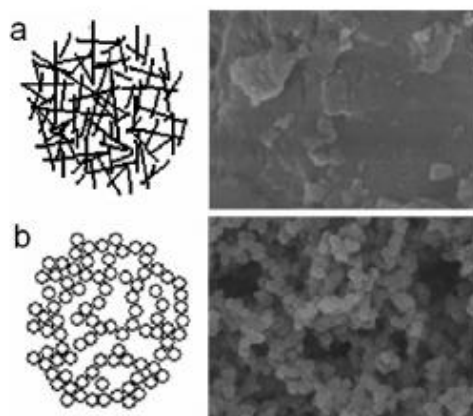


Figura 2.5 – Imagens de SEM (60000x) e estrutura de híbridos a base de sílica: a) sintetizado em meio ácido, b) sintetizado em meio básico [42].

No processo sol-gel, os catalisadores mais usados são os ácidos minerais, amônia, ácido acético, KOH, aminas, KF, HF. Os ácidos minerais são catalisadores mais efetivos que as bases em concentrações equivalentes. Sistemas empregando TEOS em diferentes ácidos mostraram alterações no tempo de gelificação, ou seja, mudança no início de formação do retículo tridimensional (gel coloidal) devido à agregação das partículas coloidais, sendo o HF o mais eficiente para o processo de gelificação, nesse caso com um tempo de 12 horas [45], no entanto, pouco utilizado devido sua elevada toxicidade. A grande maioria das sínteses de OIHMs pelo processo sol-gel utiliza variavelmente os ácidos HCl, ácido acético ou HNO₃. Além desses parâmetros de síntese outros como efeitos histéricos causados pelo tamanho dos ligantes (OR) dos alcoxi-silanos, concentração, a relação água/precursor, pH, temperatura da reação modificam a estrutura que se desenvolve no gel, e consequentemente influenciam nas reações de hidrólise/condensação e polimerização, e podem influenciar também nas propriedades dos revestimentos de proteção a corrosão de ligas metálicas.

Dentre as técnicas utilizadas na deposição de revestimentos híbridos sobre superfícies o processo *dip-coating* tem se destacado por ser uma técnica simples e de baixo custo, e possibilita a aplicação do sol-gel em peças com geometria complexa. Esse processo consiste na retirada, a uma velocidade controlada, do substrato anteriormente imerso no sol híbrido [46]. Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente, à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido nas cinco etapas ilustradas na **Figura 2.6**.

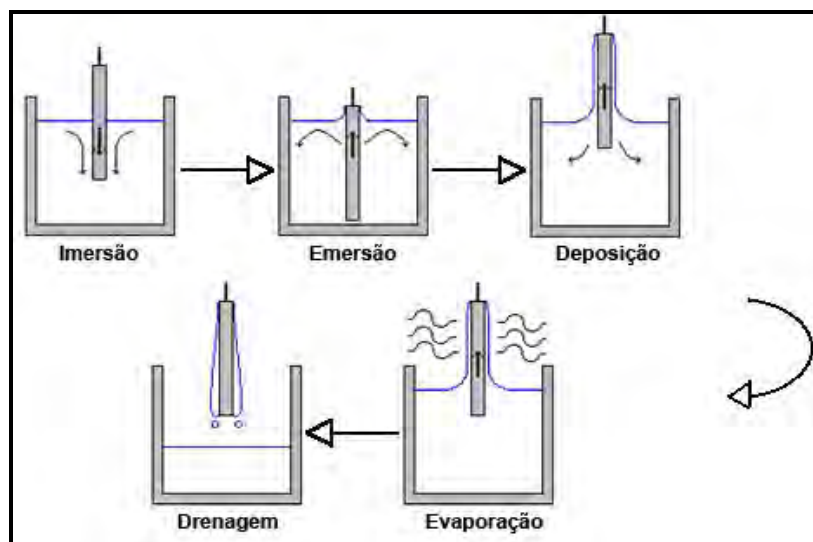


Figura 2.6 - Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por *dip-coating* [46].

Os tratamentos de superfície baseados nos revestimentos híbridos são mais efetivos do que os óxidos inorgânicos em termos de proteção contra a corrosão de substratos metálicos por duas razões principais. Primeiro, os revestimentos híbridos podem aumentar a espessura de suas camadas sem formar rachadura, e temperatura de cura é muito mais baixa, em torno de no máximo 100 °C para não alterar a estrutura da liga de alumínio, ao invés de 400-800 °C utilizado para a sinterização das camadas de óxido como no método tradicional de síntese de revestimentos inorgânicos pelo SGP. Segundo, os sistemas híbridos sol-gel possuem maior flexibilidade de se adaptar aos aditivos de proteção contra corrosão como dopantes, polímeros, pigmentos, *primers*, *top-coatings*, além do processo sol-gel poder ser substancialmente melhorado [42].

Por conta da facilidade dos alcóxi-silanos de acoplar espécies orgânicas e inorgânicas, um sistema híbrido que merece atenção, e investigado por alguns pesquisadores [43, 47-49] como barreira de proteção contra a corrosão de ligas metálicas é a incorporação de polímeros aos alcoxi-silanos como, por exemplo, o polimetacrilato de metila (PMMA) ao sistema TEOS-MPTS investigado nesta tese. O PMMA pode ser obtido pela polimerização radicalar do monômero metilmetacrilato (MMA), sendo que os radicais livres são produzidos pela decomposição térmica ou fotoquímica de agentes peróxidos orgânicos ou azocompostos. Os agentes mais comuns são peróxido de benzoíla (BPO), utilizado nesta tese, e o azobis(isobutironitrila)(AIBN).

A formação desse tipo de estrutura híbrida pode ser alcançada por várias rotas de preparação como, por exemplo, a síntese simultânea das redes orgânica e inorgânica, ou a síntese separada, ou seja, a polimerização inorgânica e posteriormente a polimerização orgânica ou vice-versa. A **Figura 2.7** abaixo representa esquematicamente a polimerização orgânica dentro de uma rede de sílica [40].

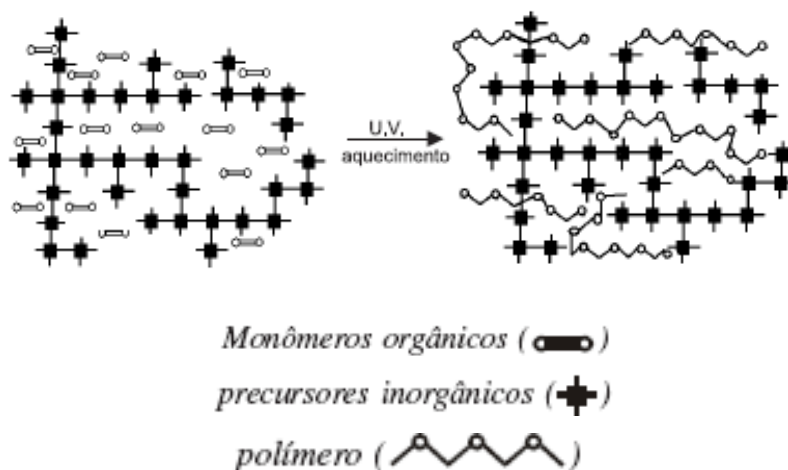


Figura 2.7 – Representação dos monômeros orgânicos embebidos numa matriz inorgânica seguida de polimerização [40]

Pesquisadores têm aproveitado a flexibilidade dos OIHMs sol-gel de se adaptar a espécies químicas e tem usado sais de Ce (III) e/ou Ce (IV) na preparação dos híbridos, como por exemplo, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ que atuam como inibidores de corrosão na proteção de ligas de aço e alumínio [43, 50, 51]. Esses sais satisfazem as exigências de inibição de corrosão e possuem capacidade de auto-regeneração de defeitos, pelo fato de seus íons se difundirem através do revestimento híbrido até o defeito, devido à formação de óxidos e hidróxidos de Ce insolúveis. Nesta tese utilizou-se, numa das sínteses, a preparação do híbrido com o nitrato amoniacal de cério (IV) conhecido como CAN.

A partir dessas considerações sobre os híbridos foi realizada uma revisão bibliográfica sobre os vários revestimentos híbridos utilizados como tratamento de superfícies de proteção à corrosão de ligas de alumínio que serão comentados nos itens seguintes desta tese.

2.4.1 Filmes a Base de Silanos como Tratamento Alternativo ao Cromo

Franquet et al. [52] estudaram o efeito da concentração do silano bis-1,2 trietoxisililetano (BTSE) e o tempo de tratamento térmico de cura da liga de AA1050 eletropolida e tratada. A caracterização do filme BTSE foi avaliada por elipsometria espectroscópica (SE) e elipsometria espectroscópica na região do infravermelho (IRSE) para

determinação da espessura do filme, e monitorada por EIS para avaliar a resistência. Os resultados demonstraram que à medida que se aumenta a concentração do silano aumenta a espessura da camada, porém, deixando as camadas muito porosas. O aumento do tempo de cura melhorou as propriedades barreiras do filme devido à formação de uma estrutura mais densa, consequência da reação de condensação de grupos silanóis (Si-OH) que durante o processo induzem a formação de ligações (Si-O-Si). Medidas de EIS em Na₂SO₄ confirmaram as propriedades barreiras do filme alcançando um máximo após 30 minutos de cura a 200 °C. Aos espectros de EIS foram atribuídos três constantes de tempo, uma em altas frequências relacionadas às propriedades do filme, uma em baixas frequências atribuída à camada de óxido Al₂O₃, e uma intermediária entre o óxido e o filme.

Zhu et al. [53] investigaram a proteção de corrosão da liga Al 2024-T3 revestida com o silano BTESPT em solução 3,5% NaCl. Utilizaram as técnicas (OCP), polarização potenciodinâmica e EIS. Resultados mostraram que a camada interfacial entre o filme de silano e o óxido de alumínio é a que tem maior contribuição para o mecanismo de proteção de corrosão da liga, devido à formação de ligação química altamente cruzada (crosslinked) tornando-se uma camada bastante densa. A formação desta camada restringe o crescimento de pite, retardando o transporte de massa de produtos de corrosão, como também obstrui um número de sítios catódicos disponíveis na superfície da liga.

Cabral et al. [41] investigaram a caracterização analítica e o comportamento da corrosão da liga AA2024-T3 tratada com o silano bis-[triethoxysililpropil]tetrasulfeto (BTESPT) utilizando as técnicas XPS, EIS e SKPFM. Os resultados de EIS em solução 0,1 M de NaCl durante 24 horas demonstraram que o filme BTESPT fornece proteção ao substrato com desempenho superior a um tratamento comercial padrão com Cr(VI). Tal fato foi atribuído à formação de ligações metalo-siloxano (Si-O-Al) mais estáveis que aumentam a aderência do filme e estruturas de ligações cruzadas (Si-O-Si) que reduzem a porosidade, dificultando a entrada de água. A presença de partículas intermetálicas contendo Cu tem um papel importante na formação do filme, pois aumentam a distribuição do potencial Volta local quando comparado à liga sem o filme.

Liu et al. [54] investigaram propriedades anticorrosivas dos materiais híbridos viniltrimetoxisilano(VMS), [3-(metacriloxi)propil]trimetoxisilano(MPMS), (3-glidoxipropil) trimetoxisilano (GPMS) modificados por várias concentrações de TEOS. Propriedades de resistência à corrosão foram avaliadas por curvas de polarização potenciodinâmica. Testes de névoa salina (salt spray) e imagens SEM foram empregadas para examinar a habilidade do revestimento em resistir à corrosão por longos períodos de tempo. Resultados de análises

potenciadinâmicas revelaram que os revestimentos híbridos inibem eficientemente a corrosão da liga 2024, sendo que o silano VMS adicionado ao TEOS possui um desempenho anticorrosivo melhor que os demais híbridos nessa ordem $VMS > MPMS > GPMS$. O efeito da quantidade de TEOS nas propriedades de resistência à corrosão mostrou uma condição ótima ao redor de 20% de TEOS para cada híbrido adicionado independentemente.

Deflorian et al. [55] investigaram a influência de diversos tratamentos de superfície na proteção a corrosão do cobre puro. Dos tratamentos realizados, o cobre desengraxado e tratado com o silano GPS curado a 200 °C por 30 minutos mostrou melhor desempenho contra a corrosão quando comparado ao substrato polido mecanicamente com ou sem tratamento. Segundo os autores, o tratamento térmico induz modificações no GPS favorecendo a formação de um filme mais compacto e mais aderente ao substrato desengraxado. Nesse mesmo trabalho foi investigada a influência de diferentes tratamentos de superfícies na adesão de um revestimento orgânico produzido industrialmente, utilizando a liga AA5056 como substrato. Testes de adesão, realizados em condições seca e molhada, e medidas de EIS asseguram aumento das propriedades de adesão e de resistência a delaminação do revestimento orgânico devido à resistência da interface GPS-metal. O tratamento com o GPS melhora o desempenho e é comparável a outro tratamento alternativo de CC com fluoro-zirconato.

Deflorian et al. [56] investigaram os silanos GPS (3-glixidilo xipropiltrimetoxisilano) e TEOS (tetraetoxisilano) como promotores de adesão a revestimento orgânico em substratos de cobre. Produziram um filme modificando na composição, efeitos da mudança de concentração, pH do meio, aditivos, temperatura e tempo de cura. Os depósitos analisados por FTIR, após o processo de cura, demonstraram que a adição de TEOS ao revestimento aumenta a intensidade do pico correspondente à formação de redes cruzadas (Si-O-Si) que oferecem proteção. Medidas de EIS em Na_2SO_4 realçaram o efeito benéfico do tempo de cura em 30 minutos a 200 °C no melhoramento das propriedades barreiras quando comparado ao de 10 minutos. Porém, tentativas em aumentar a proteção do substrato com o aumento da concentração de TEOS não surtiram efeito, evidenciando que soluções diluídas são preferidas, e industrialmente importantes na diminuição dos custos de produção dos filmes.

Jovanovic et al. [57] produziram filmes metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPT) para a proteção de alumínio sendo avaliada a influência dos parâmetros de deposição, concentração do silano, e tempo de cura nas propriedades eletroquímicas, adesão e morfologia dos filmes. Verificaram, por medidas de EIS, OCP, adesão e imagens de microscopia óptica que tais filmes, depositados na solução de 5% v/v, têm exibido melhor estabilidade frente à corrosão e

adesão, como também baixa porosidade em comparação à solução em 2% v/v, melhorando a proteção do alumínio. No entanto, o tempo de cura não tem influência nessas mesmas propriedades dos filmes.

Bajat et al. [58] investigaram o efeito da concentração e do tempo de cura de filmes de silano viniltrietoxissilano (VTES) na proteção do alumínio. Verificaram que um filme com 5% desse silano em 30 minutos de cura exibiu melhor desempenho na proteção do que os filmes com 2% de silano. As medidas de EIS e as análises das imagens ópticas monitoradas durante exposição em 3% NaCl mostraram que a concentração da solução do silano VTES tem grande influência no desempenho contra a corrosão e na morfologia dos filmes, enquanto o tempo de cura tem pouca contribuição na porosidade dos filmes.

2.4.2 Filmes de Silanos Aditivados

Com o intuito de melhorar as propriedades barreiras aumentando o grau de formação de redes cruzadas (crosslink) de Si-O-Si dos filmes constituídos de silanos, e/ou acrescentar a esses filmes a capacidade de poder se recompor diante de um defeito, pesquisadores tem incorporado espécies químicas diversas que possam oferecer tais peculiaridades.

O primeiro trabalho iniciado na década de 2000 modificando os filmes de silanos foi realizado por Aramaki et al. [59] quando utilizaram o silano BTSE modificado com nitrato de cério e silicato de sódio na proteção de substratos de zinco. A concentração da solução de nitrato de cério utilizada nesse trabalho foi de $1,0 \times 10^{-3}$ M (500 ppm), enquanto a concentração de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (19% Na_2O + 38% SiO_2). Foi observado que esses dopantes conseguiam regenerar os defeitos por simples análise de imagens fotográficas dos substratos revestidos, riscados, e imersos em solução 0,5 M NaCl. Vários outros trabalhos foram desenvolvidos tentando mostrar o efeito de proteção e auto-reparação de filmes silanos pela adição de espécies químicas em diferentes ligas.

Palanivel et al. [60] prepararam filmes com o silano BTESPT modificado com sílica para proteger a liga AA2024T3 contra a corrosão e acrescentar propriedades mecânicas. Avaliaram efeitos da concentração de sílica na proteção, e mostraram por EIS, CP e medidas de dureza que a adição de sílica favorece a proteção, sendo que o melhor desempenho estava nas adições entre 5-15 ppm de sílica. No entanto, verificaram que o efeito benéfico das partículas de sílica agia até no limite de 50 ppm, quantidades maiores tendiam a degradar o filme do silano BTESPT. A explicação que deram foi que a partir dessa concentração o filme perde o poder de inibição catódica, que é mais bem favorecido em 15 ppm de sílica.

Trabelsi et al. [61] variaram a concentração da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ entre 1×10^{-1} a 1×10^{-4} M sendo observado por EIS que o revestimento dopado em concentrações de $1,0 \times 10^{-1}$ M mostraram mais baixa resistência, sugerindo que o aumento da concentração de cério tem um impacto negativo nas propriedades barreiras do filme, uma vez que promove a formação de mais defeitos, e que a concentração ótima estaria ao redor 1×10^{-3} M (500 ppm). Além disso, os autores avaliaram a capacidade de auto-regeneração do filme BTESPT dopado com Ce através de um defeito realizado após 24 horas de imersão em 5×10^{-3} M NaCl. Resultados mostraram que após a introdução do defeito a impedância diminuiu, no entanto, se manteve constante por 12 horas, mostrando que o processo corrosivo não progrediu.

Num outro trabalho Palanivel et al. [62] prepararam filmes com o silano VTAS adicionado dos inibidores orgânicos (tolitriazol e benzotriazol), e do inibidor inorgânico $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na proteção da liga AA2024T3. Os inibidores mostraram efetiva proteção contra a corrosão em 0,5 M NaCl, sendo que o inibidor inorgânico mostrou melhor desempenho auto-reparação (self-healing) dos defeitos.

Trabelsi et al. [63] investigaram o comportamento eletroquímico do aço galvanizado revestido com o silano BTESPT contendo nanopartículas de Ce ou Zr incorporadas a partir de soluções de nitrato nas concentrações 1×10^{-3} M adicionadas à solução do silano. Os autores avaliaram a morfologia da superfície e propriedade de auto-regeneração do filme com os íons e seu efeito de proteção. Os dados EIS mostraram que a presença dos íons Ce ou Zr exerce uma ação muito mais protetora do que os filmes não modificados. Esses estudos indicaram diminuição da atividade de corrosão na presença dessas nanopartículas, as quais atuam preenchendo poros deixados pelo silano. Após o defeito artificial feito nos filmes verificaram que no filme modificado com Zr a impedância tende a diminuir, enquanto que no filme modificado com Ce manteve-se constante, mostrando capacidade de auto-regeneração do filme por inibição do processo corrosivo ou não mostrando atividade anódica no defeito como observado nos mapas de SVET.

Montemor et al. [64] investigaram o comportamento de proteção contra a corrosão do aço galvanizado utilizando os silanos bis-1,2 [triethoxysilil]etano (BTSE) ou bis-[triethoxysililpropil]tetrasulfeto (BTESPT) modificado com micropartículas de SiO_2 . Utilizaram-se de EIS, polarização potenciodinâmica (catódica e anódica) para avaliar a resistência à corrosão em solução 0,03% de NaCl. Os filmes formados sobre o substrato foram caracterizados por XPS, AES e AFM. Resultados de EIS mostraram que a adição de sílica tem influência significativa nos valores de impedância quando comparados ao substrato. O filme BTESPT com sílica mostrou valores maiores de impedância nos três primeiros dias

de imersão do que o BTSE com sílica, no entanto, essa característica protetiva perde sua eficiência mais rapidamente devido a menor quantidade de Si2p, observado por XPS, comparativamente ao BTSE com sílica. Segundo os autores a presença de compostos de enxofre e zinco (ZnS) nos filmes BTESPT com sílica pode ter diminuído a quantidade de Si.

Montemor e Ferreira [65] modificaram filmes do silano BTESPT com 250 ppm de nanopartículas de SiO₂ ou CeO₂ aditivada com Ce [III] na proteção do aço galvanizado, sendo que concentração de Ce (III) não foi mencionada pelos autores. Resultados de EIS em NaCl demonstraram propriedades barreiras para os filmes modificados na seguinte ordem CeO₂ + íons Ce > SiO₂ + íons Ce ~ SiO₂ ~ CeO₂ > BTESPT. Nesse trabalho, os autores avaliaram, por SVET, a habilidade das nanopartículas de diminuir a atividade de corrosão das amostras com defeitos artificiais. Resultados mostraram para os filmes CeO₂ aditivado com Ce densidades de corrente muito baixas e atividade anódica desprezível sobre o defeito sem nenhuma delaminação durante várias horas (72 h), enquanto que a atividade anódica nos filmes SiO₂ foi bastante pronunciada, facilitando o aumento do defeito e a delaminação do filme no tempo de exposição.

Em outro trabalho, Montemor e Ferreira [66] investigaram a proteção de liga de Mg utilizando o BTESPT modificado pela adição de nitrato de cério ou nitrato de lantânio. A mistura com o silano (5 %v/v) continha nesse estudo metanol (90% v/v) e uma solução do sal de nitrato de 1,0x10⁻³ M (5%v/v). A concentração de cério no final da solução do silano estava em torno de 5,0x10⁻⁵ M. Medidas de EIS em solução 0,005 M NaCl durante 72 horas mostraram que a adição de lantânio melhora as propriedades barreiras do filme, no entanto, seu efeito é menor quando comparado ao filme com Ce . Os ensaios de SVET corroboram que na presença de Ce a atividade anódica assim como a catódica praticamente não existem, significando que o fluxo de íons é impedido e a corrosão não prossegue. Já na presença do La áreas anódicas na superfície foram observadas durante o tempo de exposição, revelando que a inibição da corrosão pelos íons La não é completamente efetiva.

Montemor et al. [67] modificaram o silano BTESPT adicionando nanopartículas CeO₂.ZrO₂ para proteção dos substratos do aço galvanizado. A concentração final de nanopartículas na solução do silano estava em 250 ppm. Utilizaram também substrato de zinco puro exposto em solução de NaCl contendo as nanopartículas para entender melhor seu papel. Medidas de EIS e SVET mostraram que a adição dessas nanopartículas na solução do silano acrescenta propriedade barreira e diminui a atividade de corrosão, sendo observado por CP que o efeito da inibição é principalmente devido à presença do componente CeO₂ na nanopartícula.

Montemor et al. [68] modificaram o silano BTESPT incorporado ou não de íons Ce (III) nas nanopartículas de CeO₂, ambos numa concentração de 250 ppm, e estudaram o efeito dessas adições na proteção do aço galvanizado. Medidas de caracterização estrutural de RMN (¹⁹Si) foram utilizadas para mostrar o comportamento, em detalhes, da química do silano após sua hidrólise e condensação. Essas medidas demonstraram que somente as nanopartículas de CeO₂ no filme silano tem pouca influência na formação de grupos silanóis – Si(OH)₃, enquanto que a adição de íons Ce (III) às nanopartículas de CeO₂ aumentaram a formação de grupos silanóis, e consequentemente de espécies condensadas (Si-O-Si), conforme mostrou o deslocamento da ressonância, no espectro ¹⁹Si, para valores mais negativos quando comparados ao silano com SiO₂ e ao silano não modificado.

Suegama et al. [51] pesquisaram a influência de íons cério (IV) numa concentração de 50 ppM (200 ppm de CAN) no mecanismo de polimerização do silano BTSE na proteção do aço carbono. Constataram por caracterização estrutural de RMN de ²⁹Si, FTIR e por medidas eletroquímicas EIS, CP que os filmes ficam com uma estrutura mais densa devido a melhor reticulação do silício quando comparado ao filme não modificado, e que o Ce (IV) auxilia na formação de redes melhorando as propriedades barreiras do filme. Os autores relatam que o Ce (IV) pode acelerar a reação de polimerização do BTSE na forma hidrolisada, onde os grupos silanóis formados reagem rapidamente produzindo complexos de coordenação reagindo entre si via radical livre, e também deslocando a reação de hidrólise para o lado direito da formação de mais grupos silanóis. No início da polimerização ocorre liberação do íon Ce (III) e formação de radicais que ao longo da reação se propagam aumentando a cadeia polimérica, isso explicaria a melhor reticulação e a maior resistência à corrosão dos filmes.

Pesquisadores tentando encontrar camadas de proteção melhor que os silanos, e comparáveis aos tratamentos a base de cromatos desenvolveram trabalhos utilizando sistemas de proteção em bicamadas.

Zhang et al. [69] publicaram resultados referentes a bicamadas de conversão de cério na proteção de uma liga de Al utilizando soluções de sais de Ce (III) e Ce (IV) em solução alcalina numa concentração não mencionada na literatura. Utilizaram a técnica de deposição por *dip-coating* em duas etapas, sendo denominada pelos autores de técnica ZW. Uma camada de 30 µm de espessura com estrutura duplex foi formada. A resistência à corrosão foi comparada à camada de conversão de cromato de um produto comercial chamado Alodine 1200S, e à liga sem tratamento. Medidas de CP, R_p, E_{corr} em 3,5% NaCl mostraram que a liga, após tratamento ZW, melhora significativamente a resistência à corrosão comparado a liga sem tratamento. Também observaram que um comportamento semelhante ao tratamento com

cromo (CCC), com densidade corrente passiva da ordem de $30 \mu\text{A cm}^2$ até valores de 1,5 V/ECS. A variação da concentração do eletrólito e de seu pH mostraram que não ocorre praticamente nenhuma mudança no comportamento anódico.

Susac et al. [70] utilizaram o BTSE como segunda camada de proteção à liga AA2024 previamente revestida com fosfato de zinco. O tratamento com 4% de BTSE mostrou resistência comparável às camadas de conversão de cromo (CCC) de acordo com as medidas de CP. Em nível microestrutural os autores admitem que moléculas de BTSE penetram entre os cristais de fosfato tapando os espaços da camada de fosfato, formando ligações Si-O-Si, Si-O-Al que auxiliam na passivação da superfície.

Suegama et al. [71] investigaram o comportamento eletroquímico do aço carbono revestido em uma camada de BTSPA com nanopartículas de sílica, e com uma segunda camada com BTSPA formando uma estrutura bicamada. Os filmes foram preparados pela adição de diferentes concentrações de sílica (100 a 500 ppm). Medidas de OCP, EIS, CP mostraram aumento das propriedades barreiras com a adição de sílica, e o sistema bicamada reforça ainda mais essas propriedades. Entretanto, autores observaram que um excesso de sílica em 500 ppm favorece a deterioração tanto do sistema em monocamada como em bicamada, sendo que a concentração de 300 ppm de sílica conduziu a melhores resultados de impedância e de ângulo de contato.

Palomino et al. [72] investigaram o comportamento eletroquímico da bicamada Ce-BTSE modificada com nitrato de cério amoniacal (CAN) numa concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, adicionado ou não de nanopartículas de sílica a uma concentração de 150 ppm. Obtiveram a primeira camada pela imersão do substrato AA2024 na solução de conversão de Ce, e a segunda camada obtida pela solução (BTSE + Ce(IV) + sílica) adicionada da solução hidrolítica (água-etanol-pH 4). De acordo com os resultados de EIS, CP os aditivos melhoraram as propriedades anticorrosivas da bicamada Ce-BTSE e foram mais eficientes quando os aditivos se encontram juntos. Quando separados a melhor proteção corresponde à bicamada com Ce(IV).

2.4.3 Silanos com Polímeros (Filmes Híbridos Orgânicos-Inorgânico)

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos pela síntese de camadas utilizando precursores poliméricos juntos com silanos ou não na proteção de ligas metálicas.

Joshua Du et al. [73] investigaram vários grupos funcionais como amino, epóxi, vinil, alil constituintes de silanos, sem mencionar as concentrações utilizadas nesse estudo foram

incorporados a resina polimérica epóxi, utilizadas com o intuito de proteção de ligas de alumínio aeronáuticas. Os híbridos sol-gel / resina epóxi investigados nas razões molares (1:6, 1:3, 1:1) acrescentaram resistência mecânica, assim como dureza e resistência à abrasão. Todos os híbridos curados a 80 °C passaram nos testes de adesão a água, alguns não obtiveram mesmo êxito quando curados à temperatura ambiente.

Ono et al. [74] prepararam híbridos (SiO₂-PMMA) e depositaram sobre aço inoxidável, aço galvanizado e uma liga de alumínio pela técnica *dip-coating* seguido de tratamento térmico entre 25-800 °C / 1 h. A solução precursora de sílica foi preparada pela dissolução do TEOS, ácido acético/água em etanol; esta mistura foi conduzida a hidrólise/condensação a 60 °C. Após esse processo os polímeros PMMA ou PVB (polivinilbutiral) foram adicionados à solução precursora. Os substratos revestidos foram avaliados por medidas de taxa de corrosão em perda de massa, e a resistência à corrosão por testes de névoa salina (salt spray). A morfologia dos filmes foi observada por SEM, e a superfície analisada por XPS. Resultados mostraram que a adição do polímero à solução precursora fornece filmes homogêneos com ausência de trincas, melhorando a resistência à corrosão. Resultados também evidenciaram que a resistência à corrosão do aço inoxidável foi melhorada com a sílica preparada entre 350 °C – 500 °C, e com o híbrido sílica-polímero preparado entre 25 °C-200 °C. A resistência à corrosão também melhorou no aço galvanizado revestido com a (sílica+ 0,01%PVB) preparado a 200 °C. A dureza da liga de Al revestida com (sílica+0,5%PMMA) foi aumentada em relação a liga desprotegida.

Liu et al. [75] prepararam híbridos constituídos de nanopartículas de SiO₂ adicionadas ao polímero PMMA. A polimerização do MMA foi iniciada pelo peróxido de benzoíla (BPO) a uma temperatura de 60 °C durante 3 horas. Após resfriamento do sol híbrido substratos de vidro foram imersos e curados a 80 °C por 12 horas. Medidas termogravimétricas (TGA/DTG), dureza dos filmes híbridos PMMA-sílica exibiram alta dureza associada à boa estabilidade térmica. No entanto, a incorporação de sílica não altera o início de degradação térmica do PMMA que é de aproximadamente 160 °C.

Zandi-Zandi et al. [76] estudaram a resistência à corrosão da liga AA1050 revestida por um híbrido sintetizado em duas etapas a partir da hidrólise/condensação dos silanos GPTMS, TMOS em meio ácido (HCl) durante 1 h, e após esse tempo adicionado um diol aromático, o bisfenol A, agente reticulador utilizado na indústria de tintas anticorrosivas como precursor do polímero epóxi; essa etapa teve duração de 4 horas. Foi demonstrado por medidas de CP, e por testes de névoa salina por mais de 2000 horas uma melhora significativa na proteção à corrosão da liga.

Wang et al. [77] sintetizaram o sol híbrido epoxi-sílica-alumina preparado inicialmente pela mistura do TEOS:GPTMS:etanol na razões volumétricas 6:4:10. Água acidulada com ácido acético foi adicionada a essa etapa para promover a catálise de hidrólise/condensação. O sol de alumina foi preparado pelo precursor $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dopado com nitrato de cério (0,5% m/m). O sol final foi preparado pela mistura do sol de alumina dopada e o híbrido sílica-epóxi. Os sóis resultantes foram depositados pela técnica *dip-coating* na liga AA2024 e curados à temperatura ambiente. Resultados de EIS, CP, e testes de esfoliação mostraram boa resistência à corrosão por mais de 400 horas. O mecanismo de proteção do revestimento foi atribuído à combinação das propriedades barreiras da camada sol-gel mais externa e uma camada intermediária na interface substrato-camada sol-gel, ou seja, as análises dos dados EIS nesse revestimento sugeriram apenas duas constantes de tempo, sendo que um circuito equivalente em serie antes das 72 h em 3,5% NaCl e outro circuito em cascata após 72 horas.

Girardi et al. [47] investigaram híbridos baseados no polímero PMMA obtidos pela polimerização do monômero MMA modificado ou não com Zr. Os filmes foram depositados nas ligas AA1050, AA6060, AA2024 pela técnica *spray-coating* e curados por luz ultravioleta. Os autores avaliaram a resistência à corrosão por EIS em 0,3% m/m Na_2SO_4 e a morfologia dos revestimentos por SEM. Os resultados mostraram que os híbridos modificados com Zr possuem valores de impedância maiores quando comparados ao PMMA puro nos substratos AA1050 e AA6060; no entanto, não possuem o mesmo efeito de proteção no substrato AA2024 devido a trincas detectadas no revestimento, as quais facilitaram a entrada do eletrólito, desencadeando um processo corrosivo mais severo.

Rosero-Navarro et al. [78] sintetizaram revestimentos híbridos modificados com sílica utilizando o PSG em meio ácido (HNO_3) com os silanos TEOS e MPTS, e o monômero etilenoglicolmetacrilato (EGDMA). A hidrólise/condensação dos silanos foi realizada à temperatura ambiente, enquanto a polimerização foi iniciada pelo azo(bis)-isobutílnitrila (AIBN) numa temperatura de 65 °C. Os autores investigaram a cinética de hidrólise / condensação dos silanos e polimerização em função da concentração do sol e a proteção da liga AA2024 contra corrosão. A estrutura química do sol foi analisada por FTIR após 1, 12 minutos de agitação, e 17 horas após estocagem a 4 °C. Os revestimentos depositados por *dip-coating* foram caracterizados por perfilometria, e o desempenho contra a corrosão por CP e EIS. Os autores reportaram que a reação de hidrólise praticamente se acaba após 12 minutos de agitação, já que o pico correspondente a CH_3 (etanol) em 880 cm^{-1} alcançou intensidade máxima com um leve progresso após 17 horas. Após a transformação sol-gel (evaporação do

solvente e processo de cura) um pico em 1150 cm^{-1} foi observado que corresponde à estrutura de sílica (Si-O-Si) reticulada. Fator importante que faz o PSG ser possível é a concentração do sol que conduz à formação de solução de microgéis e da estrutura reticulada, pois, dependendo da quantidade de solvente, o ponto de gelificação pode variar de acordo com o grau de polimerização da dupla ligação C=C [79]. Baseados nisso, os autores desse trabalho concluíram que o tempo de gelificação do sol depende do grau de conversão das ligações C=C sendo inversamente proporcional à concentração do sol, ou seja, aumentando a concentração do sol o tempo de gelificação tende a diminuir. Esse fato tende a influenciar a estabilidade do sol, e resultados demonstraram que 30%v/v do sol mostrou estabilidade em mais de 400 horas quando estocado em $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os revestimentos acrescentaram resistência a corrosão por mais de 360 horas em 3,5% NaCl, no entanto, medidas de CP mostraram que revestimentos produzidos com o sol diluído em 30%v/v polimerizado em 36% possuem estrutura com maiores quantidades de defeitos, indicando um nível adequado de polimerização para produzir efeito barreira.

Oliveira et al. [80] sintetizaram sol de polianilina modificada de PMMA-ácido acrílico em acetato de etila e depositaram por *dip-coating* na liga AA3104 por evaporação do solvente à temperatura ambiente durante 20 minutos. A resistência à corrosão desse material foi comparada com um tratamento comercial a base de resina epóxi depositada na liga por *spray-coating* e curados a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos. Resultados de testes de névoa salina [ASTM B117-97] demonstraram que o tempo de formação de pites da liga revestida com a polianilina-PMMA-ácido acrílico é superior ao revestimento comercial de epóxi e ao substrato sem revestimento, assim como medidas de EIS em 0,5 M NaCl confirmaram melhor proteção a corrosão para esse tipo de material. O modelo proposto para explicar o desempenho (EIS) inferior para proteção com resina epóxi foi atribuído à mudança acentuada na microestrutura do polímero devido à entrada de água seguido de turgência, originando cada vez mais poros na superfície.

Zand et al. [81] estudaram a adesão e proteção à corrosão da liga AA1050 revestida com polímero poliuretana (PU) após diferentes tratamentos utilizando CCC e o silano VTMS. O sol foi preparado pela dissolução do VTMS em acetona:água (1:4) em diferentes concentrações e ajustado o pH 5 ou pH 9. O sol depositado por *dip-coating* foi curado durante 5 minutos a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os banhos de cromo eram compostos de ácido fosfórico, óxido de cromo e NaF onde os substratos eram imersos a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos. Os substratos imersos tanto no sol como nos banhos de Cr foram curados durante 5 minutos a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após cada tratamento aplicava-se a poliuretana com um instrumento cilíndrico, sendo as amostras

curadas durante 7 dias a 25 °C. Medidas de EIS após 60 dias em 3,5% NaCl, e testes de névoa salina conduzidos a 35 °C em 5% NaCl indicaram melhor proteção para amostras AA1050 cromada, e para VTMS em pH 5. Os autores sugeriram que o VTMS em pH 9 apresentava maior ponto isoelétrico do Al (IEP = 8,8) o que induzia baixo desempenho de proteção, fato que relacionaram à fraca adesão do VTMS na superfície do alumínio. Nessa situação a superfície do Al fica carregada negativamente quando $\text{pH} > \text{IEP}$ e as moléculas de VTMS têm menos chance de se condensarem com a camada de óxido.

2.5 Principais Técnicas Utilizadas

2.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A técnica aproveita a propriedade de alguns núcleos de apresentarem momentos magnéticos (e consequentemente *spin*) não nulos. Se um núcleo é submetido a um campo magnético forte, o seu momento magnético, μ , tende a se alinhar com o campo, o que é acompanhado de mudanças energéticas, cujos desdobramentos podem ser detectados quando ocorre a absorção de energia, que é o fenômeno de ressonância. Fazendo uma varredura na frequência da radiação eletromagnética aparecerão transições de *spin* em frequências definidas (ressonâncias) que dependem do ambiente químico de determinado átomo. Estas ressonâncias podem ser também obtidas variando o campo magnético [82].

2.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho permite o estudo dos modos de vibração dos arranjos poliatômicos (grupos orgânicos, íons complexos, sólidos moleculares ou iônicos), fornecendo informações sobre a estrutura e a força de ligação que une os átomos. A exploração das propriedades de simetria das moléculas é feita utilizando-se a teoria de grupo que é um método de análise dos modos de vibração. Evidentemente, essas propriedades não estão presentes nos sólidos não cristalinos e a exploração dos resultados é mais delicada. Entretanto, a espectroscopia no infravermelho fornece dados “estruturais” a curta distância para sólidos não cristalinos por meio da análise qualitativa dos espectros [83].

2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é medida mediante uma termobalança durante o aquecimento a uma taxa constante. A amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, e analisada sob variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas, massa de amostra e razões de aquecimento distintas). As curvas termogravimétricas permitem obter informações sobre a estabilidade térmica da amostra, conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição. Este método é basicamente quantitativo, pois a variação da massa que ocorre depende das características da amostra e de fatores instrumentais [82].

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A aplicação principal da microscopia eletrônica de varredura, na caracterização das amostras, está na observação da topografia da superfície e contraste em diferentes fases. Nessa técnica, um filamento de tungstênio gera termoionicamente um feixe de elétrons, por meio de uma diferença de potencial elétrico (0,5 a 100 kV). O feixe é colimado por um conjunto de bobinas eletromagnéticas que atuam como lentes condensadoras e objetivas. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra gera sinais que são coletados por um detector de cintilação e convertidos em imagem projetada em monitor de vídeo. A varredura no vídeo é sincronizada com a varredura executada pelo feixe incidente sobre a amostra. A imagem assim obtida tem uma resolução dependente da tensão aplicada, ou seja, quanto maior a tensão aplicada menor o comprimento de onda do feixe de elétrons sobre a amostra e assim maior resolução [84].

2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

É uma técnica amplamente utilizada nos estudos de corrosão, principalmente por permitir a avaliação de uma interface eletroquímica *in situ*. A aplicação da técnica consiste em impor uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude e analisar a relaxação por meio da resposta de corrente fornecida a uma interface eletroquímica. Observa-se que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não deslocando excessivamente o sistema de seu estado de equilíbrio ou estado estacionário. A partir da corrente alternada (AC) medida se obtém a impedância: $Z = E / I$. A partir dos dados de EIS, o sistema pode ser ajustado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, onde cada um desses elementos representa diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada em um eletrodo de trabalho [85]. As principais vantagens da técnica no estudo de corrosão são: a) o uso de um pequeno sinal que não perturba as propriedades do sistema que se estuda, mantendo a linearidade I-E, b) a possibilidade de estudar a reação de corrosão em meio de baixa condutividade, c) tanto a resistência de polarização como a capacitância da dupla camada são obtidas pelo mesmo experimento.

3. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo o estudo da proteção da liga de alumínio AA6063T5 contra a corrosão em meio de cloreto por meio do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos tendo como precursores híbridos os silanos TEOS e MPTS, e o monômero MMA como precursor polimérico do PMMA. Para alcançar esse objetivo foram avaliados os seguintes fatores envolvidos neste processo:

a. O efeito do preparo da superfície da liga AA6063T5 utilizando uma mistura sulfato-alcalina e compara-lo ao polimento mecânico e à liga com recebida da indústria.

b. A resistência à corrosão das ligas de alumínio AA6063T5 revestidas com um material híbrido orgânico-inorgânico sintetizado pela condensação hidrolítica dos silanos TEOS mais MPTS em diferentes ácidos, associada com a reação de polimerização do MMA para a formação do respectivo revestimento híbrido;

c. O efeito da modificação desse híbrido pela adição do terra rara Ce, que foi estudado utilizando-se de métodos eletroquímicos para análise de corrosão em meio de cloreto.

4. PARTE EXPERIMENTAL-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Liga de Alumínio AA6063T5

A liga de Al utilizada na construção civil foi adquirida do mercado nacional em lingotes e foi cortada em amostras nas dimensões $19,5 \times 24 \times 3,3$ mm.

Esta liga tem em sua composição elementos metálicos que contribuem com pequenas percentagens na sua estrutura, mas que de certa forma podem influenciar na qualidade da preparação de superfície quando se trata da questão de proteção frente à corrosão desse material [11, 12]. A composição nominal da liga fornecida pelo comercio nacional encontra-se na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Composição nominal da liga AA6063T5 [16]

Elemento	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Cr	Zn	Cu
% em massa	balanço	0,717	0,217	0,064	0,056	0,049	0,032	0,019

4.2 Preparação da Superfície dos Substratos

Antes da aplicação dos revestimentos híbridos na liga AA6063T5 foi realizado um estudo de caracterização estrutural e eletroquímico mostrando o efeito da preparação da superfície da liga como recebida, atacada por uma solução alcalina, polida mecanicamente.

Basicamente três diferentes amostras da liga foram usadas nesse estudo:

a) Amostra A

A liga de alumínio foi lavada com água deionizada, imersa em etanol 99% durante 5 min, e imersa num banho de acetona em ultra-som por 5 min.

b) Amostra B

A liga de alumínio foi polida mecanicamente num disco giratório da marca Struers, sob refrigeração com água, numa velocidade de 150 rpm utilizando lixas d'água, SiC de granulometria 320, 600, 1200, e 4000. Em seguida a amostra foi lavada com água deionizada e mergulhada num banho de acetona em ultra-som por 5 min.

c) Amostra C

A liga previamente limpa como descrito para a amostra A foi atacada com solução alcalina contendo 3 M NaOH/1 M NaCl/0,5 M Na₂SO₄ por 30 min a 50 °C. Após esse ataque, a amostra foi lavada com água deionizada, imersa em solução 3,2 M HNO₃ por 1 min, lavada com água deionizada novamente e seca ao ar. Este banho foi desenvolvido no laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UNESP e foi utilizado no estudo de ligas de alumínio [16] e na presente tese com algumas modificações dos parâmetros temperatura e tempo. O NaOH tem a função de dissolver o alumínio, o cloreto tem a função de manter a superfície ativa e o sulfato diminui a velocidade de ataque da amostra.

d) Amostra C1

Após o ataque alcalino e ácido buscou-se selar os poros da camada de óxido utilizando um processo industrial, seguido por lavagem com água deionizada. A solução de selagem foi preparada diluindo hidróxido de amônio em água deionizada até pH 8, e em seguida foi adicionado ácido acético até fornecer pH 6. O processo de selagem industrial foi aplicado na amostra C pela sua imersão nessa solução durante 30 min a 95 °C.

4.3 Preparação dos Híbridos

As rotas de síntese investigadas foram realizadas utilizando como parâmetro fixo a via hidrolítica a pH 3, e o processo de cura a 200 °C ou 100 °C durante 1 h. Basicamente quatro diferentes rotas de síntese via SGP dos revestimentos híbridos foram estudadas nessa tese, denominadas da seguinte maneira:

a) Rota 1 – Híbrido sintetizado utilizando HCl na hidrólise/condensação dos precursores, e BPO como iniciador térmico da polimerização.

b) Rota 2 – Híbrido sintetizado utilizando CH_3COOH na hidrólise/condensação dos precursores, e BPO como iniciador térmico da polimerização.

c) Rota 3 – Híbrido sintetizado utilizando HNO_3 na hidrólise/condensação dos precursores, e BPO como iniciador térmico da polimerização.

d) Rota 4 – Híbrido sintetizado utilizando HNO_3 na hidrólise/condensação dos precursores com Ce (IV) e BPO.

4.3.1 Precursores Utilizados/Síntese dos Híbridos

Os sóis híbridos foram sintetizados empregando os precursores 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPTS, Fluka), tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich), metacrilato de metila (MMA, Fluka) previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas, peróxido de benzoíla (BPO, Reagen) recristalizado em solução de etanol (Mallinckrodt) e água acidulada, nas seguintes razões molares $\text{TEOS/MPTS} = 2$, $\text{MMA/Si} = 2$, $\text{BPO/MMA} = 0,01$, $\text{H}_2\text{O/Si} = 3,5$, $\text{Etanol/H}_2\text{O} = 0,5$, e nitrato de cério e amônio (CAN, Mallinckrodt) 500 ppm.

A princípio três diferentes sóis híbridos foram preparados via condensação hidrolítica dos silanos em água acidulada ajustada a pH 3 com HCl , CH_3COOH ou HNO_3 com o objetivo de estudar a influência do ácido sobre a estrutura final do revestimento e proteção à corrosão, e polimerização do MMA.

A primeira etapa (fase inorgânica) da síntese consistiu na reação de condensação hidrolítica do silanos TEOS, MPTS, etanol e água num recipiente fechado durante 1 h a 60 °C.

A segunda parte consistiu na preparação da fase orgânica, em outro recipiente, que é a polimerização do MMA iniciada pelo BPO, onde foram homogeneizados à temperatura ambiente (25 °C) até se completar a dissolução.

Ao final os conteúdos dos dois recipientes foram misturados obtendo-se o sol híbrido, uma mistura homogênea e estável sendo armazenada na geladeira.

Os diferentes sóis híbridos foram denominados AHCl, AAc, AHN referentes aos ácidos clorídrico, acético e nítrico utilizados, respectivamente na via hidrolítica.

O MPTS é um alcóxido modificado que possui um grupo metacrilato o qual atua como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA (forma polimerizada do MMA) e o inorgânico TEOS. As estruturas moleculares do MMA, MPTS e TEOS são mostradas na **Figura 4.1**.

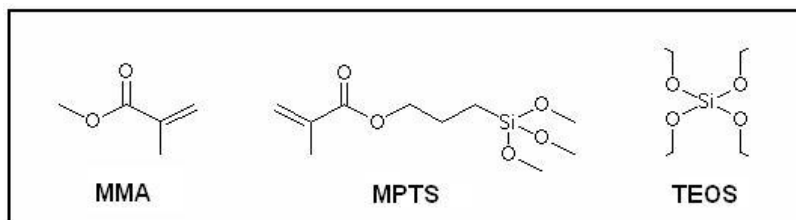


Figura 4.1- Fórmulas estruturais dos precursores que foram utilizados na síntese do híbrido.

Outro sol híbrido foi sintetizado, 500 ppm de CAN foi adicionado à fase orgânica (MMA) junto com o BPO. Após se completar o tempo de reação na fase inorgânica, a fase orgânica junto com o CAN foi mergulhada ao conteúdo daquela fase e agitado por 1 min.

A **Figura 4.2** mostra o fluxograma simplificado da síntese e deposição dos híbridos nas amostras.

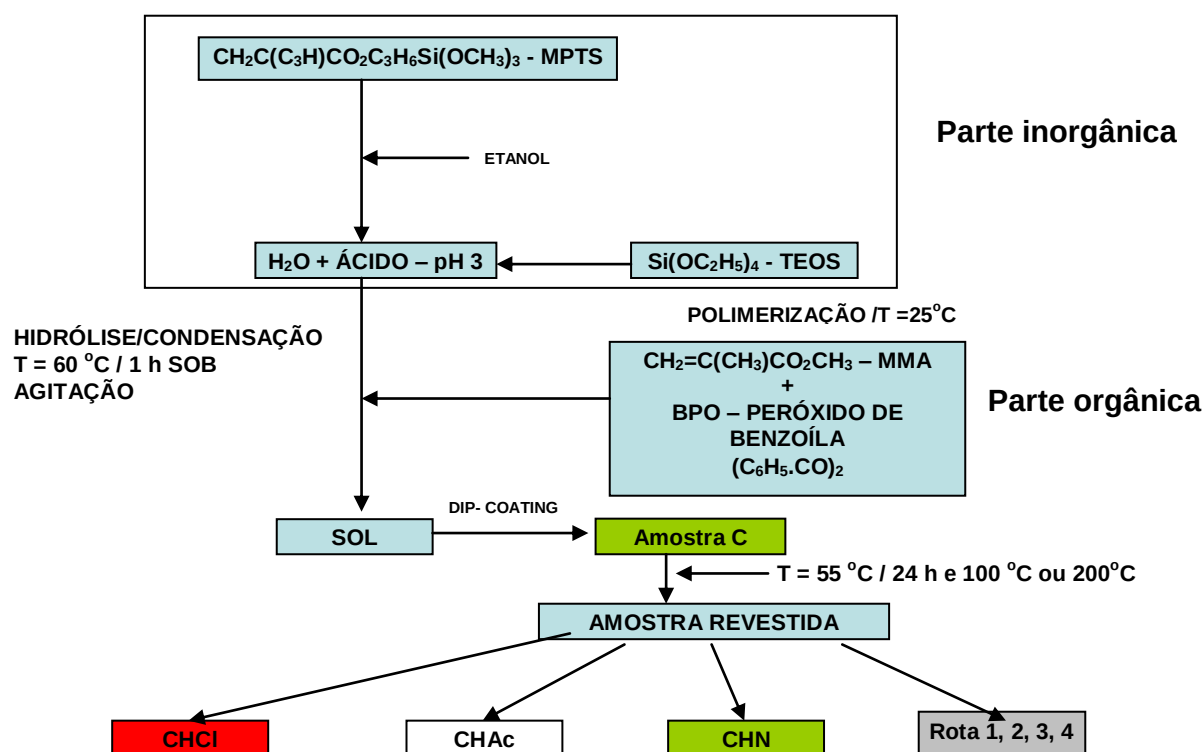


Figura 4.2 – Fluxograma das etapas de preparação do híbrido siloxano-PMMA.

4.3.2 Deposição do Sol Híbrido – Processo *Dip-Coating*

Substratos da liga AA6063T5, após o tratamento correspondente a amostra C, como mencionado no item 4.2, foram cobertos pelo sol híbrido, investigado e aperfeiçoado nesta tese. As amostras foram revestidas pelo processo *dip-coating* usando um equipamento Controlador/Microprocessador (Microquímica - MQCTL2000MP) em três camadas a uma taxa constante de retirada da amostra do sol igual a 14 cm/min. Para a primeira camada o substrato era imerso no sol por 5 minutos, e deixada ao ar por 10 minutos à temperatura ambiente, levado a estufa a 55 °C por 15 minutos. Em seguida a segunda camada era aplicada e deixada ao ar por 10 min, seguindo-se a aplicação da terceira camada. Após 10 min ao ar as amostras eram colocadas numa estufa a uma temperatura de 55 °C durante 24 horas para promover a secagem e gelatinização. Este procedimento favorece o início de reações radiculares que conduzem à polimerização dos grupos metacrilato [86]. O aquecimento a 55 °C por 15 minutos entre a primeira e a segunda camadas buscava melhorar a aderência e preencher espaços deixados pela primeira camada.

4.3.3 Tratamento Térmico (Cura) das Amostras Revestidas

Após a gelatinização, as amostras foram curadas em temperaturas de 100 °C ou 200 °C durante 1 hora em um forno-estufa com o intuito de eliminar o restante de água, aumentar o grau de polimerização pela quebra das ligações duplas de carbono (C=C) dos grupos metacrilato (monômeros não polimerizados) [86], auxiliar na densificação do revestimento pelo aumento do grau de policondensação, ou seja, acelerar a formação das redes siloxano (Si-O-Si) [41]. Tal procedimento tem permitido melhorar as propriedades barreiras do revestimento, que são fundamentais na proteção a corrosão.

Somente as amostras preparadas pela via hidrolítica em meio de ácido clorídrico (HCl) e de ácido acético (CHAc) foram curadas a 200 °C. Em função da degradação dessas amostras na temperatura de 200 °C, as amostras preparadas por hidrólise em ácido nítrico (CHN) não foram curadas a 200 °C.

4.4 Estudo da Preparação de Superfície da Liga AA6063T5

As amostras investigadas nesse estudo correspondem as que passaram por limpeza da superfície, ou seja, amostras denominadas de **A**, **B**, **C** ou **C1**, como descrito no item 4.2.

4.4.1 Medidas Eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um Potenciostato/Galvanostato (Gamry Instruments), modelo FAS2TM FEMTOSTAT acoplado com um software EIS 300 Electrochemical Impedance Sistem. Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos à temperatura ambiente. As curvas de polarização potenciodinâmica e os espectros de impedância foram obtidos em solução aquosa 3,5% NaCl sem agitação. Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada, sendo constituída de uma rede de platina como contra eletrodo e Ag|AgCl|KCl (saturado) como eletrodo de referência, a área do eletrodo de trabalho (amostra) exposta ao eletrólito: 0,4 cm². Um fio de Pt conectado a um capacitor não eletrolítico de 10 µF foi acoplado ao eletrodo de referência. Tal procedimento foi utilizado para medidas de impedância para minimizar ruído em baixas frequências e também para evitar deslocamento de ângulo de fase em altas frequências. É importante evitar esse deslocamento de fase, porque além de distorcer o espectro de impedância, dificultando a análise quantitativa, pode também mascarar os fenômenos que ocorrem em altas frequências [87].

Os espectros de impedância foram registrados aplicando um sinal de excitação senoidal com amplitude de 20 mV (rms) no potencial OCP, na faixa de frequência de 300 kHz a 5 mHz numa razão de aquisição de 10 pontos por década. As medidas de EIS foram conduzidas de 24 a 120 horas. Todos os dados experimentais de impedância foram validados utilizando o programa KKT do Gamry com a finalidade de confirmar se os dados experimentais eram confiáveis. Os dados obtidos pela transformada KKT foram sempre muito próximos aos dados experimentais coerentes com os dados experimentais, indicando que os mesmos são devidos apenas ao processo em estudo e não há influência de qualquer outro fator.

Para aquisição de dados foi utilizado o software EIS 300 e os circuitos equivalentes que se ajustam às medidas experimentais dos sistemas foram obtidos utilizando o software Zview que simula tais circuitos fornecendo um diagrama de impedância que é comparado ao obtido experimentalmente. Esse programa fornece também os valores correspondentes a cada um dos componentes do circuito, o desvio em relação aos pontos experimentais e o erro associado à estimativa de cada elemento do circuito.

As curvas de polarização foram registradas usando uma velocidade de varredura 0,167 mV/s numa faixa de sobrepotencial de $-50 \text{ mV} \leq \eta \leq 400 \text{ mV}$ imediatamente após cada limpeza de superfície da liga AA6063T5. Três medidas foram realizadas para cada amostra.

Outro cuidado tomado para as medidas eletroquímicas estava relacionado ao posicionamento do eletrodo de referência, cuja extremidade foi mantida numa distância próxima da superfície do eletrodo de trabalho, equivalente a uma distância duas vezes o diâmetro externo da ponta do capilar de Luggin. Esse cuidado é importante uma vez que em registros de curvas de polarização têm-se um fluxo de cargas entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo onde se estabelece um gradiente de potencial que pode mudar a medida do potencial do eletrodo pela posição do eletrodo de referência. O correto posicionamento do eletrodo de referencia também reduz os efeitos da variação de resistência do eletrólito nas medidas de impedância em altas frequências. A **Figura 4.3** mostra a foto da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos com seus respectivos eletrodos.

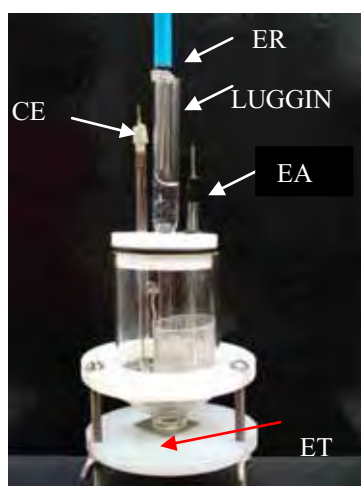


Figura 4.3 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios.

4.4.2 Análises de superfície

As medidas de dureza das amostras A, B e C foram realizadas por aparelho com dureza Vickers utilizando um micrudurímetro digital BUEHLER MICROMET. Os valores médios de dureza foram obtidos para cada 10 medidas em pontos diferentes da superfície.

A microestrutura antes e após cada tratamento de superfície foi investigada utilizando um estereomicroscópio óptico, marca Quimis, modelo SDS-312, e um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 FEG com análise por energia dispersiva de raios x, e um microscópio Jeol JSM T330A. Este conjunto de técnicas permite analisar a estrutura da superfície atacada e polida e composição aproximada dos precipitados intermetálicos.

Foram realizadas análises das fases utilizando um difratômetro de raios x (XRD) Rigaku com fonte de radiação Cu K α (radiação 1,5406 Å, passo 0,05 e 1 s).

Análise qualitativa foi realizada para observar a iniciação do processo de corrosão utilizando como testes uma solução contendo 0.01% aluminon (Aurintricarboxylic acid Ammonium salt) e 3.5% NaCl. As amostras foram imersas durante 120 horas nessa solução teste, e a cada intervalo de 1 h imagens foram registradas por meio de um estereomicroscópio QUIMIS modelo Q 734ZT.

4.5 Estudo dos Revestimentos híbridos

4.5.1 Medidas Eletroquímicas

Neste estudo as medidas de impedância eletroquímica e os procedimentos técnicos utilizados nas amostras revestidas com os híbridos foram os mesmos usados no estudo da limpeza de superfície da liga. Esses procedimentos estão mencionados no item 4.4.1.

4.5.2 Caracterização Química e Microestrutural

Nas medidas de RMN, FTIR e TGA as amostras híbridas foram analisadas no estado sólido de acordo com o seguinte procedimento. Uma quantidade em volume do sol híbrido foi vertida em um porta-amostra de aproximadamente 20 mL, sendo colocado na estufa a 55 °C até a completa gelatinização e secagem. Em seguida a amostra era triturada num moinho de bolas, e logo em seguida submetida ao tratamento térmico de cura de 100 °C ou 200 °C por 1 h de acordo com o procedimento de preparação do híbrido mostrado na **Figura 4.2**.

a) Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

As análises de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram realizadas nas amostras híbridas com um espectrômetro Varian Inova operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 Hz e 75,42 Hz para ^{29}Si e ^{13}C respectivamente. Os espectros foram obtidos da transformada de Fourier seguindo um pulso de excitação única $\pi/2$ com tempo de relaxação de 2 s. Durante a obtenção do espectro, tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão externo do próton. A incerteza das medidas era inferior a 0,2 ppm.

b) Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas no laboratório multi-usuários do departamento de Físico-química do Instituto de Química da UNESP utilizando o espectrofotômetro FTIR SPECTRUM 2000 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} , usando uma média de 32 varreduras, na região característica do espectro na região do infravermelho correspondente aos números de onda entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros foram obtidos para os revestimentos sem o substrato chamados de *free-standing films*, com os revestimentos transformados em pó.

As medidas foram efetuadas no modo transmissão empregando-se pastilhas preparadas a partir da mistura de KBr com a amostra (revestimento em pó) numa proporção de 1:10. A pressão padrão utilizada para prensagem da pastilha situava-se em torno de 15 toneladas.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Antes e após os ensaios eletroquímicos de impedância, para as amostras de Al tratadas quimicamente, revestidas com o sol híbrido e tratadas termicamente, foram obtidas micrografias de elétrons secundários por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para observar a estrutura morfológica do revestimento em cada condição. microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 FEG com análise por energia dispersiva de raios x, e um microscópio Jeol JSM T330A.

d) Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TG dos híbridos foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600 nas condições de atmosfera de nitrogênio em fluxo contínuo de 70 mL min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 7 mg da amostra (revestimento em pó) em cadinhos de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, medida numa faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C.

e. Medida da rugosidade da superfície

A rugosidade da superfície foi medida por meio da interferometria de luz branca (SWLI) num equipamento de interferometria de luz branca NEW VIEW100 da Zygo. Esse equipamento possui duas lentes objetivas de 5× e de 40×, e fornece uma magnificação entre 100× e 800× no monitor do microscópio. O campo de visão de cada objetiva é de 1,41 × 1,06 mm e 0,18 × 0,13 mm respectivamente. Nessa técnica, um padrão de linhas claras e escuras resulta de uma diferença no caminho percorrido entre um raio de luz de referência e o raio refletido pela amostra. Um raio de luz primário se divide em dois num interferômetro: um deles incide na amostra e o outro na superfície de referência. Depois da reflexão, os raios de luz se recombinaem no interior do interferômetro dando lugar às interferências construtivas e destrutivas (interferograma). Um sistema computadorizado armazena e trata matematicamente os interferogramas para formar uma imagem 3D da superfície da amostra. A resolução em profundidade do equipamento é de Ra = 0,5 µm e uma reprodutibilidade de Ra menor que 500 nm. A velocidade de aquisição das imagens é aproximadamente 2 µm/s em profundidade, e assim a maioria das medidas demora entre 5-60 s.

f. Análise da composição elementar do filme e de sua espessura

A técnica utilizada nesta análise é a espectroscopia de emissão óptica por descarga incandescente (glow discharge optical emission spectroscopy – GDOES) [www.instrutec_25/08/10].

GDOES é uma técnica extremamente rápida, de fácil operação que identifica espécies químicas por emissão atômica de comprimento de onda característico de elementos presentes na superfície de uma amostra condutora ou não condutora. É um ensaio, em que a superfície

vai sendo desgastada ao longo do processo, e que permite traçar um perfil da composição química elementar em função da profundidade do material. Durante a análise, um plasma é gerado pela descarga de uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo (superfície da amostra) na presença de Ar em baixa pressão. Átomos de Ar ionizados causam *sputtering* da superfície da amostra. Os átomos são espalhados e excitados no plasma emitindo fótons de comprimento de onda característico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da Preparação de Superfície da Liga AA6063T5

5.1.1 Medidas Eletroquímicas

A **Figura 5.1.1** mostra as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3.5% para as amostras **A** (lavada), **B** (polida) e **C** (atacada quimicamente), medidas a cada 24 horas durante 120 horas. Os potenciais finais a cada 24 horas de imersão são completamente diferentes para as três amostras. As amostras **B** e **C** mostram uma evolução similar do potencial com o tempo de imersão: diminui inicialmente e tende a estabilização, especialmente para a amostra **C**. A amostra **C** possui um potencial menos negativo e se estabiliza mais rápido do que as amostras **A** e **B**. A diminuição do potencial se deve à adsorção de cloreto que torna o potencial mais negativo, especialmente para a amostra **B**, que tem uma camada mais fina de óxido devido ao polimento mecânico, o que pode facilitar a adsorção e penetração do íon cloreto através do filme superficial. A amostra **C** estabiliza num valor de potencial bem mais alto porque se forma uma camada mais espessa de óxidos, e provavelmente mais homogênea. Para a amostra **A** verifica-se que o potencial não estabiliza num primeiro patamar, mas segue diminuindo com o tempo de imersão. Esse resultado sugere que o óxido formado ao ar, sobre essa superfície, é defeituoso e mais suscetível ao ataque pelos íons cloreto, o que pode levar ao ataque por pite e assim manter a atividade química da superfície, dificultando a estabilização do potencial. Um valor de potencial próximo a -0.9 V sugere uma superfície ativa, pois o potencial se aproxima daquele medido para o alumínio na ausência de oxigênio [88]. Porém, a solução é naturalmente aerada, o que pode indicar dissolução de precipitados menos nobres.

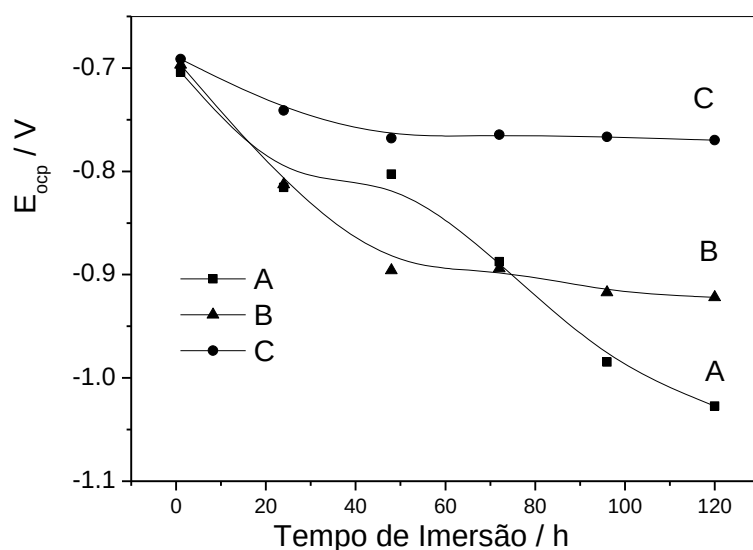


Figura 5.1.1 – Curvas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) para as amostras. Dados adquiridos em solução 3,5% NaCl aerada e sem agitação a 25°C.

A amostra **C** possui o potencial mais elevado e mais ou menos estável em -0,70 V a partir de 50 horas em solução. Esse potencial é típico para ligas de alumínio em solução oxigenada de cloreto [88]. A amostra **C** é a única submetida ao tratamento químico e a superfície fica bastante ativa e em contato com eletrólito aquoso oxigenado ela responde de forma similar ao alumínio puro.

As **Figuras 5.1.2-4** mostram os espectros de impedância, nas representações do plano complexo e de Bode módulo e ângulo de fase, dos dados experimentais e ajustados com uso de circuito equivalente, para as amostras **A**, **B** e **C** em solução de cloreto em diferentes tempos de exposição. Os gráficos no plano complexo (**Figuras 5.1.2a, 5.1.3a, 5.1.4a**) mostram dois loops capacitivos o que concorda com alguns trabalhos na literatura [36, 89]. Um arco capacitivo em regiões de média frequência (ao redor de 10 Hz) e outro em baixas frequências ao redor de 50 mHz. O tamanho dos arcos diminui para todas as amostras à medida que aumenta o tempo de imersão e em tempos mais longos já se observa maior dispersão de pontos em baixas frequências. Isso pode indicar maior atividade química da liga, especialmente da amostra **A**, com o tempo de imersão. Os valores do módulo de impedância (**Figuras 5.1.2b, 5.1.3b, 5.1.4b**) são quase os mesmos para as amostras **A** e **C** e algo menor para a amostra **B**, apresentando uma pequena variação juntamente com pequena dispersão em baixas frequências (LF).

Os gráficos de ângulo de fase versus frequência (**Figuras 5.1.2c, 5.1.3c, 5.1.4c**) mostraram um ângulo de fase (-85 °) alto na região de 300 Hz a 0,6 Hz para as amostras **A** e

C. A amostra **C** mostrou grande dispersão após 1 h de imersão que desapareceu após 24 h, mostrando que o sistema não estava estabilizado em 1 ou até mesmo em 24 de imersão. Para a amostra **B** o ângulo de fase torna-se mais capacitivo (-70 to -80°) com o tempo de imersão, porém, é ligeiramente menor do que para as amostras **A** e **C**.

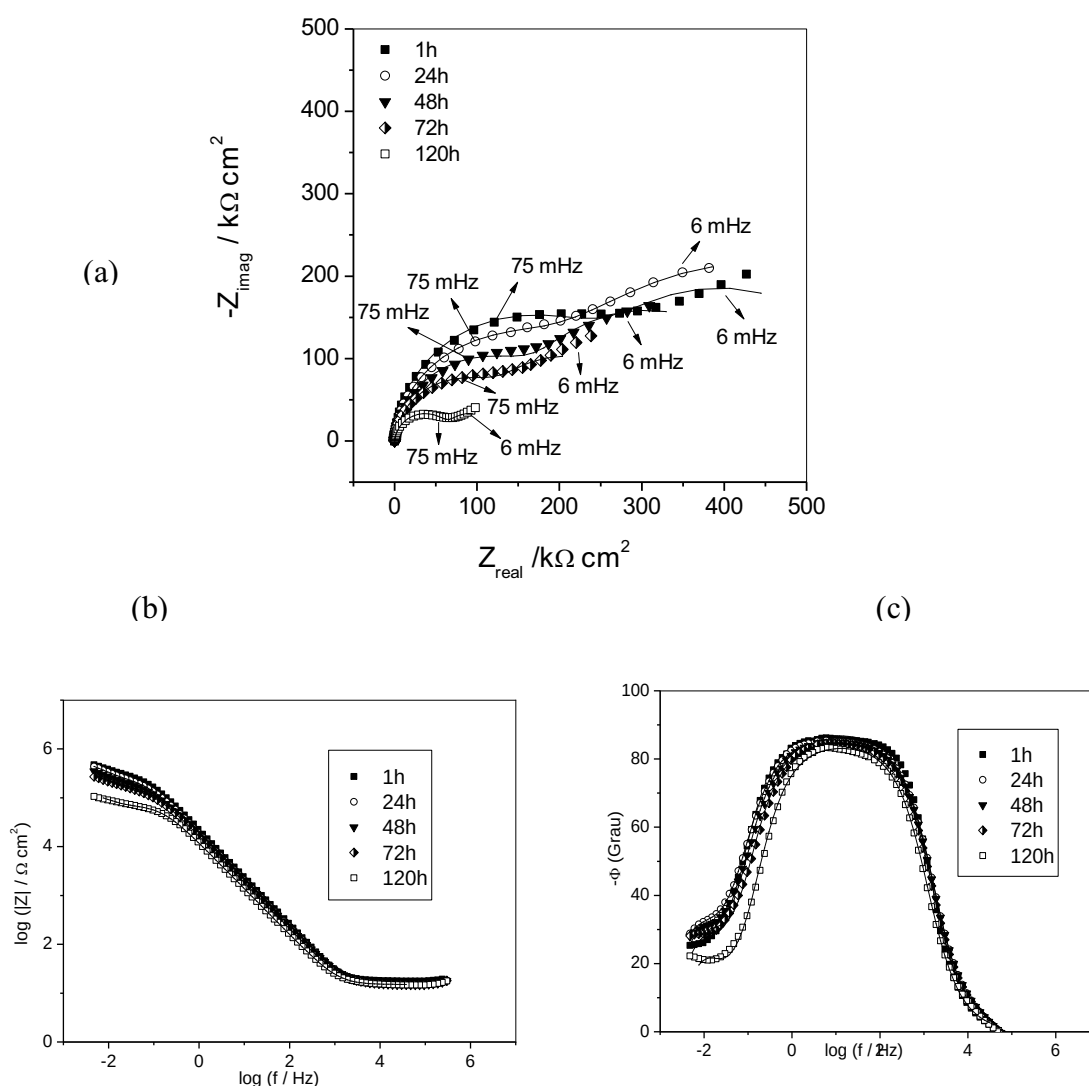


Figura 5.1.2 – Gráficos de impedância eletroquímica para a amostra **A**, obtidos em 3,5% NaCl. Gráfico no plano complexo (a), gráfico Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes com circuito equivalente (linha cheia).

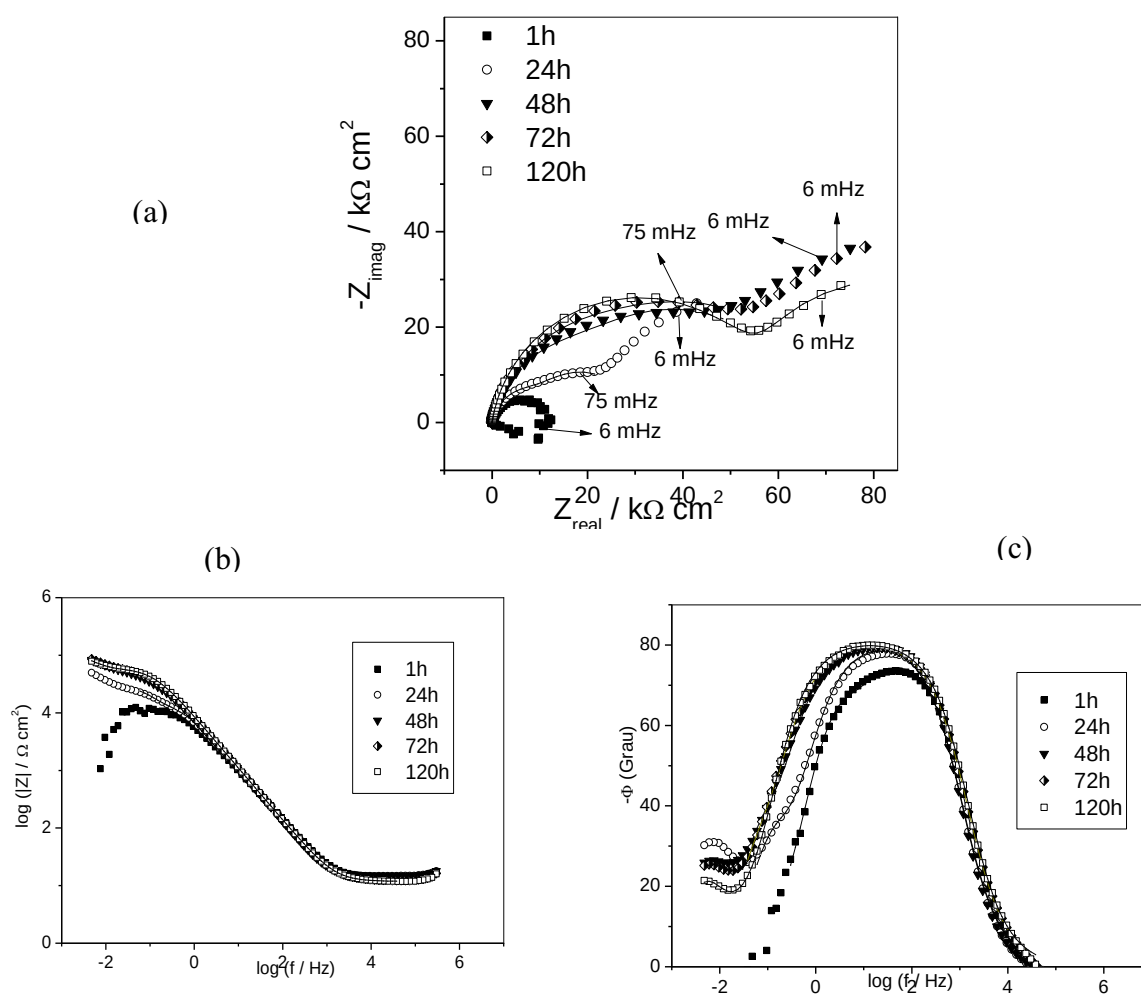


Figura 5.1.3 – Diagrama de EIS para a amostra **B**, obtida em 3,5% NaCl. Gráfico Nyquist (a), gráfico Bode $\log |Z|$ vs $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes dos dados do CEE (linha).

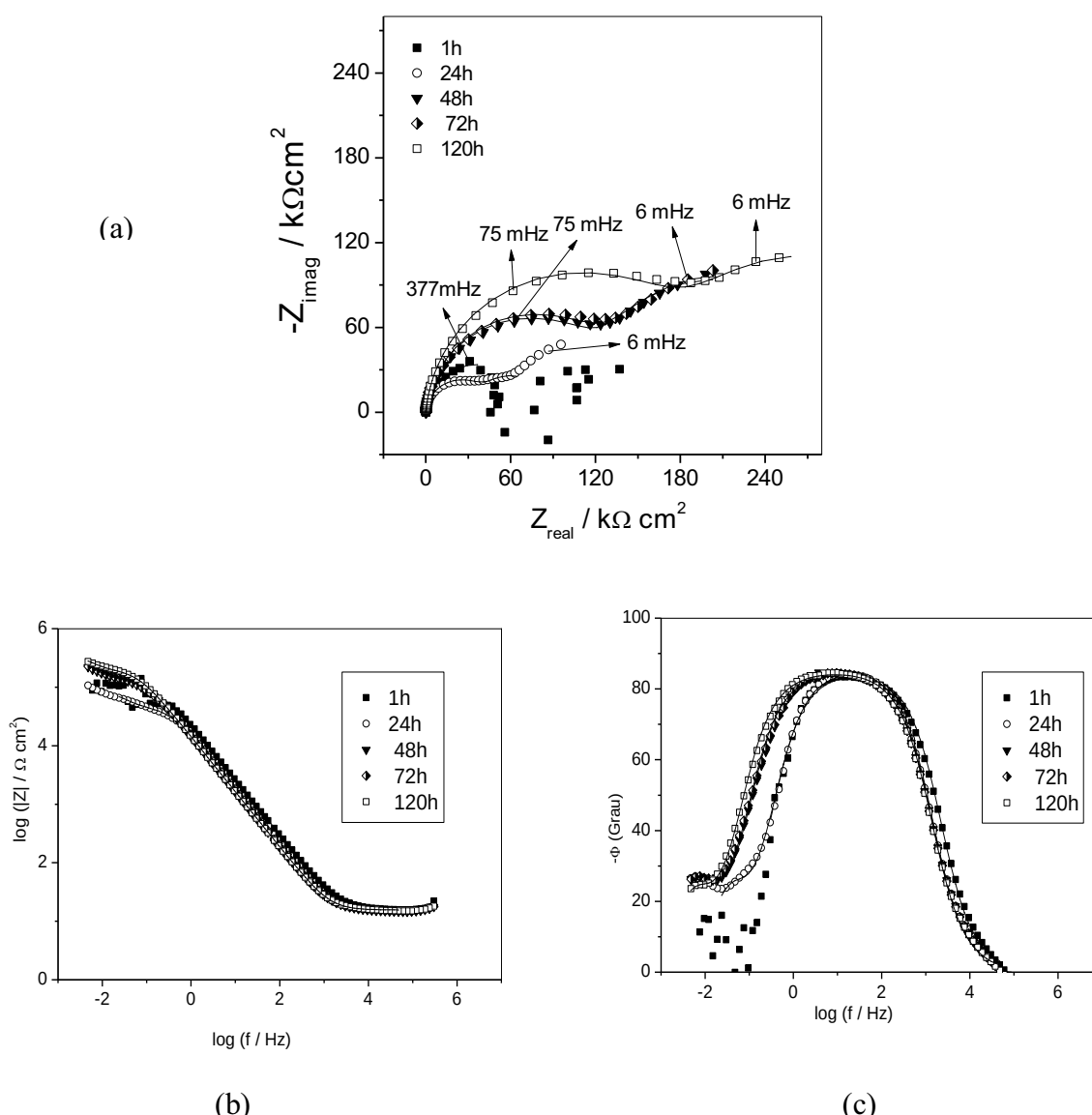


Figura 5.1.4 – Diagrama de EIS para a amostra **C**, obtida em 3,5% NaCl. Gráfico Nyquist (a), gráfico Bode $\log |Z|$ vs $\log f$ (b) e $-\phi$ vs. $\log(f)$ (c). Dados experimentais (símbolo) e os ajustes dos dados do CEE (linha).

A influência de cada pré-tratamento seguido de 120 horas de exposição em cloreto pode ser observada comparando os valores de impedância real: para a amostra **C** no final do primeiro loop capacitivo está em torno de $100 k\Omega cm^2$ e é maior do que para as amostras **A** e **B**. Nos primeiros tempos de imersão a amostra **A** é a que apresenta os maiores valores de impedância real total, o que era esperado em função da presença do óxido previamente formado durante o processo de preparação da liga e exposição ao ar.

A **Figura 5.1.5** mostra as curvas de polarização obtidas para as três amostras após 1 hora de imersão em solução 3,5% NaCl aquosa aerada. Estas curvas de polarização mostram que os diferentes tratamentos de superfície modificaram o potencial e a corrente de corrosão

das amostras como também previamente observado na literatura para outros tratamentos [13, 90]. O potencial de corrosão estimado das curvas de polarização potenciodinâmicas (E/V vs. Ag/AgCl/KCl_{saturado}) e a densidade de corrosão ($i/A\text{ cm}^{-2}$) são respectivamente: -0,75 V e $5,6 \times 10^{-8}$ (A); -0,93 V e $1,8 \times 10^{-6}$ (B); -0,64 V e $-3,2 \times 10^{-7}$ (C). O potencial de pite para as amostras A e B esta em torno de -0.68 V, enquanto para a amostra C não mostra um potencial de pite bem definido, no entanto, observa-se que a amostra C mostrou mais alto potencial de corrosão, especialmente comparado com a amostra B. A amostra A apresentou a menor densidade de corrosão provavelmente porque no tempo de imersão ainda estava bastante protegida pelos óxidos formados naturalmente.

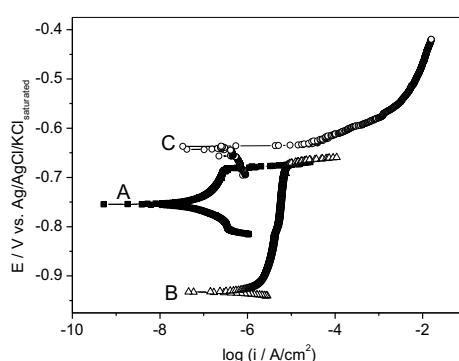
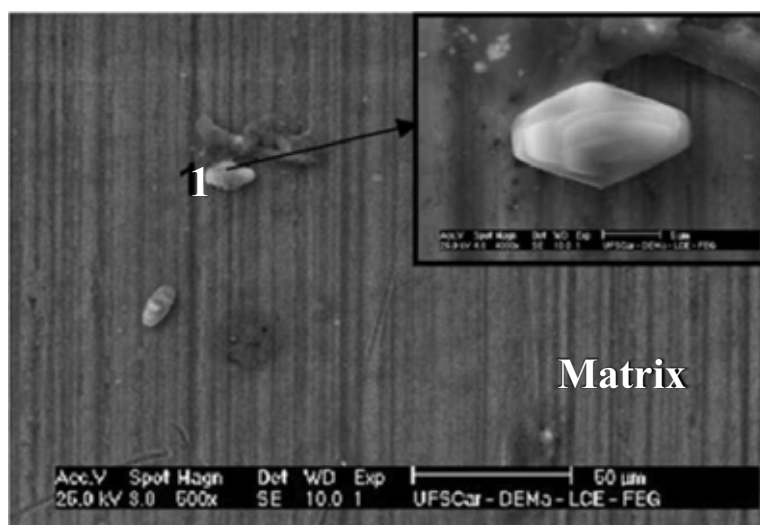


Figura 5.1.5 – Curvas de polarização das amostras A, B and C obtidas em solução 3.5% NaCl, imediatamente após a preparação da superfície, na temperatura de 25 °C e 0,167 mV/s.

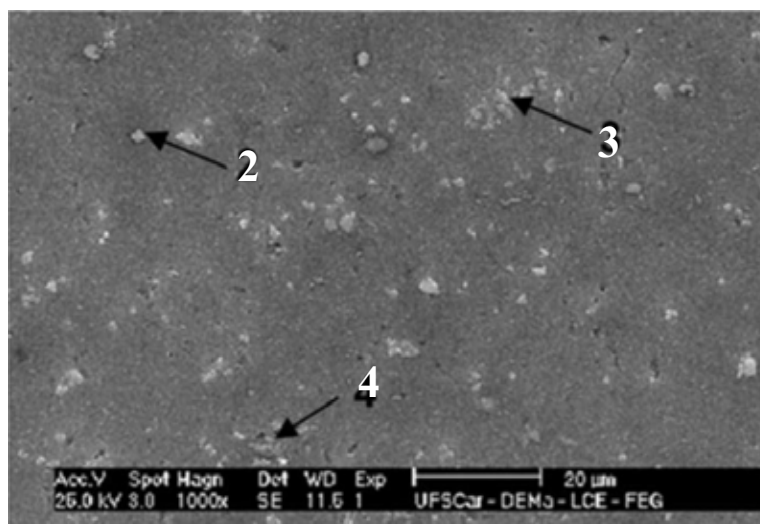
5.1.2 Análise de Superfície

A **Figura 5.1.6** mostra as imagens SEM das amostras A, B e C, e os locais onde foram feitas as medidas de EDS. Os dados de EDS dos respectivos locais analisados são mostrados na **Tabela 5.1.1**. A amostra A apresentou, principalmente, marcas de laminação com pequena quantidade de precipitados. Para a amostra B as marcas de laminação e a camada de óxido original e envelhecida foram removidas pelo polimento mecânico, e muito dos precipitados foram revelados, muitos dos quais ricos em Fe ou Si. Isso sugere que a camada de óxido original existente na amostra A cobria também os precipitados. A amostra C não mostrou marca de laminação e uma pequena quantidade de precipitados quando comparada com a amostra B. Os principais precipitados removidos, ou sua quantidade drasticamente diminuída, foram os precipitados contendo alta quantidade de Fe e Si (**Tabela 5.1.1**). Além de Al e O, principalmente presentes na matriz, diferentes espécies de precipitados foram detectados contendo aproximadamente 4%at. Si, 0,1%at. Mn e de 2,3 a 3,2%at. Fe, e alguns dos quais

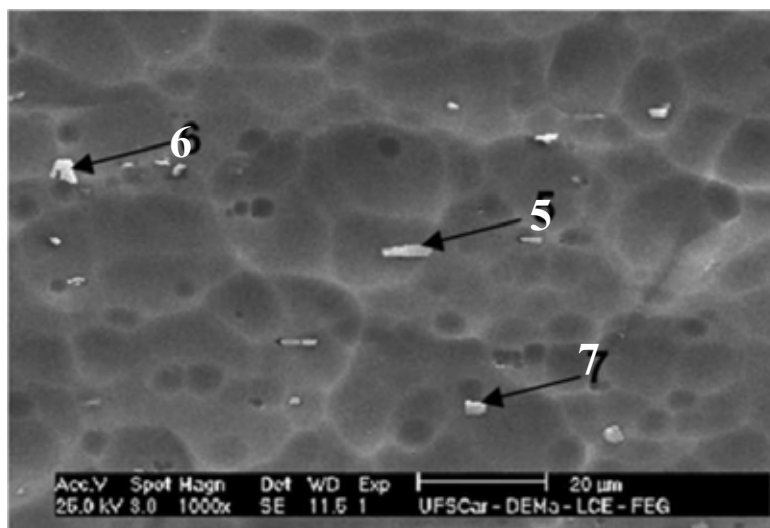
contendo também Mg, Cu e Zn (**Tabela 5.1.1**). O tratamento químico alcalino dissolveu e removeu muitos precipitados, e originou, conforme observado na micrografia da amostra **C**, cavidades e muito provavelmente pequenos poros. Essas cavidades ou poros, que são muito semelhantes aos observados por Reis et al. para a liga AA5052 [91]. A formação de poros é bem conhecida em ligas de Al anodizadas [23, 90], onde suas características absorventes aumentam as aplicações das ligas. Em volta dessas cavidades se observou uma quantidade de precipitados menor quando comparado com a amostra **B**.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.1.6 – Micrografias SEM das amostras **A, B, e C**

Tabela 5.1.1 – Dados obtidos do EDS das áreas apontadas na **Figura 5.1.6**.

Amostra/ppt	at. % Al	at. % O	at. % Mg	at. % Si	at. % Mn	at. % Fe	at. % Cu	at. % Zn
A (Matrix)	97.6	2.4	-	-	-	-	-	-
A (1)	91.6	8.4	-	-	-	-	-	-
B (2)	74.3	-	0.1	1.9	-	22.6	1.1	-
B (3)	78.0	-	0.2	21.3	-	-	0.4	-
B (4)	88.7	-	0.04	1.4	-	8.2	0.4	-
C(5)	94.1	-	0.2	3.4	0.01	2.3	-	-
C (6)	92.5	-	-	4.3	0.01	3.2	-	-
C (7)	93.0	-	0.08	3.8	0.02	2.9	0.2	0.07

Os espectros de XRD para as amostras **A, B, C** estão representados na **Figura 5.1.7**. Picos associados a ligas de alumínio e suas fases secundárias em 2θ (38.55, 44.75, 65.15, 78.3, 99.05) que podem ser atribuídos aos compostos intermetálicos Mg_2Si , $CuAl_2$, $AlFeSi$, e $AlFe$ foram observados, com pequenas diferenças em intensidade demonstrando que o tratamento superficial modifica a textura da liga, como observado para a liga AA6063 envelhecida artificialmente [92, 96]. Para a amostra **C**, os mesmos picos foram obtidos, entretanto, o pico em 2θ 38.55 °, associado aos precipitados contendo Fe, desaparece completamente, enquanto que o pico em 65.15 °, associado ao composto intermetálico Mg_2Si ,

aumenta em intensidade. Esse resultado sugere que esse tipo de precipitado é menos susceptível ao ataque químico feito neste trabalho, e, portanto, poderia ser usado para revelar esse tipo de precipitado.

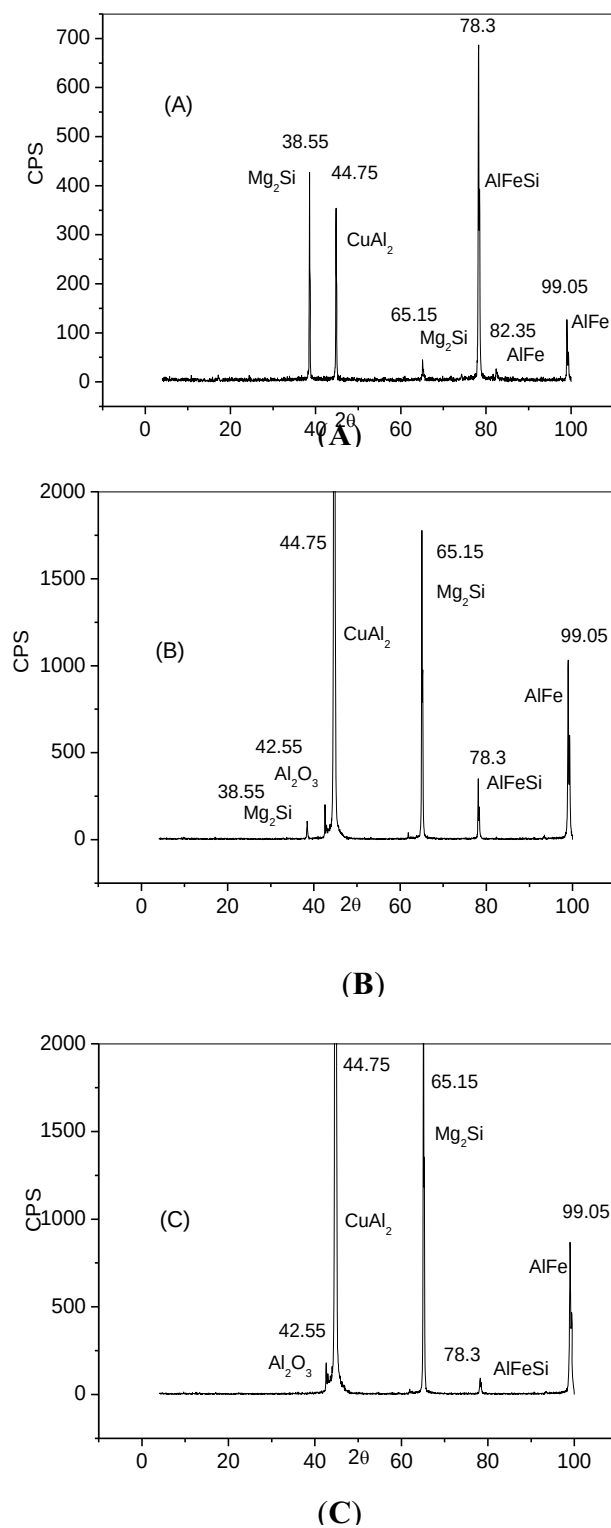
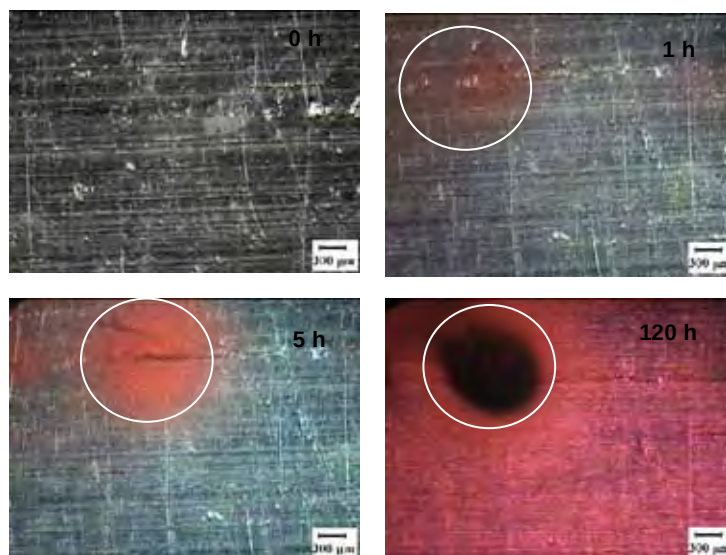


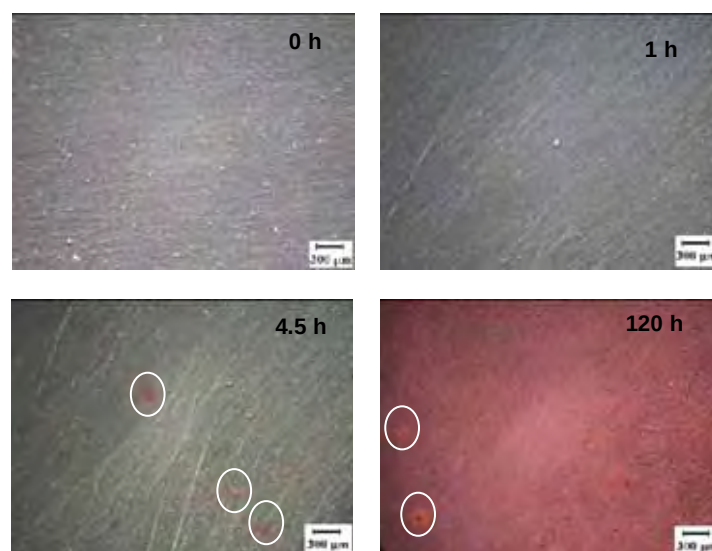
Figura 5.1.7 – Espectros XRD para as amostras **A**, **B**, e **C**.

Os resultados obtidos de medida de dureza demonstraram que a amostra **C** possui maior dureza, com um valor médio de $94,4 \pm 7,3$ HV, enquanto os valores médios para as amostras **A** e **B** foram de $73,2 \pm 4,9$ HV e $79,0 \pm 5,6$ HV respectivamente. Esse resultado indica que os óxidos de alumínio formados com a dissolução dos precipitados e com o ataque à superfície da liga são mais duros do que a matriz rica em alumínio com o filme de óxido original ou o filme formado durante e após o polimento mecânico.

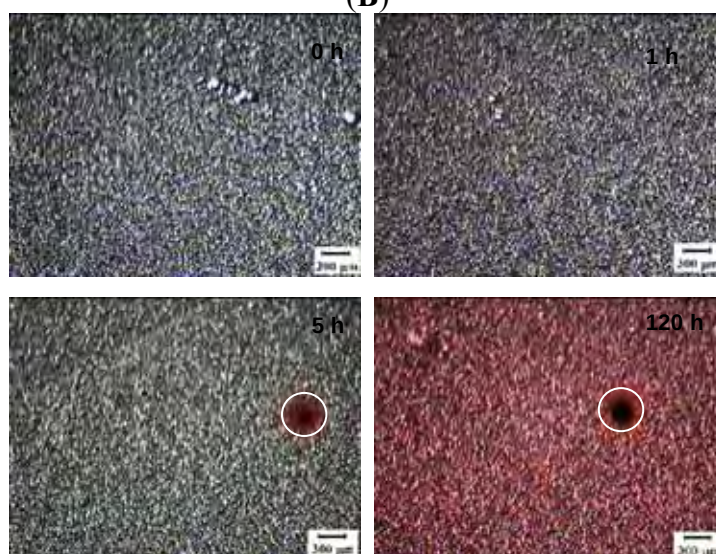
A superfície da liga AA6063T5 foi examinada até 120 horas de imersão em solução 0,01% aluminon mais 3.5% NaCl usando um estereomicroscópio. A **Figura 5.1.8** mostra a imagem estereomicroscópica das amostras antes e após a imersão. A amostra **A** apresentou manchas vermelhas antes de 1 h de imersão após 120 h havia buracos com mais de 300 μm de diâmetro. A cor vermelha indica a formação de um complexo entre os íons Al^{3+} e o aluminon. A amostra **B** começou mostrar sinais de dissolução de alumínio após 4,5 h de imersão, e após 120 h mostrou grande número de pites pequenos e distribuídos por quase toda a superfície em contato com a solução, da mesma forma que íons alumínio estão espalhados por toda a solução. A amostra **C** mostrou as primeiras indicações de dissolução de alumínio após 5 h de imersão e bem localizado em um ponto da amostra. Após 120 h de imersão não houve aumento do número de pites na superfície exposta à solução de cloreto, mas sim um aumento de diâmetro e provavelmente de profundidade do pite existente. Observou-se também a presença de íons alumínio por toda a superfície indicada pela coloração vermelha espalhada pela superfície. Isso pode indicar a dissolução do alumínio em toda a região da amostra, mas também, certamente, tem contribuição do alumínio vindo do pite que se difunde através da solução. A fração de área atacada para a amostra **C** quando comparada às amostras **A** e **B** é menor. Esse resultado está de acordo com os dados obtidos nas medidas eletroquímicas de OCP, EIS e CP para essas mesmas amostras. A amostra **A** apresenta uma série de defeitos formados na obtenção da liga e no seu manuseio que levam à formação de óxidos também com defeitos e por isso é mais facilmente ataque pela solução de cloreto. A amostra **B** teve a remoção dos óxidos e maior parte dos defeitos superficiais, de modo que a camada de óxido é mais fina e resiste mais ao ataque por cloreto do que a amostra **A**. A amostra **C** tem os defeitos superficiais e óxidos removidos por ataque químico que produz uma superfície rugosa ativa que deve facilitar o crescimento de uma camada de óxido mais espessa e por isso pode ser a mais resistente ao ataque por cloreto.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.1.8 – Micrografias obtidas em um microscópio óptico (estereomicroscópio) das amostras **A**, **B**, e **C** após a imersão na solução de cloreto com aluminon.

A **Figura 5.1.9** mostra as fotos das amostras **A** e **C**, onde pode ser visto que as marcas de laminação foram totalmente removidas após ataque químico.

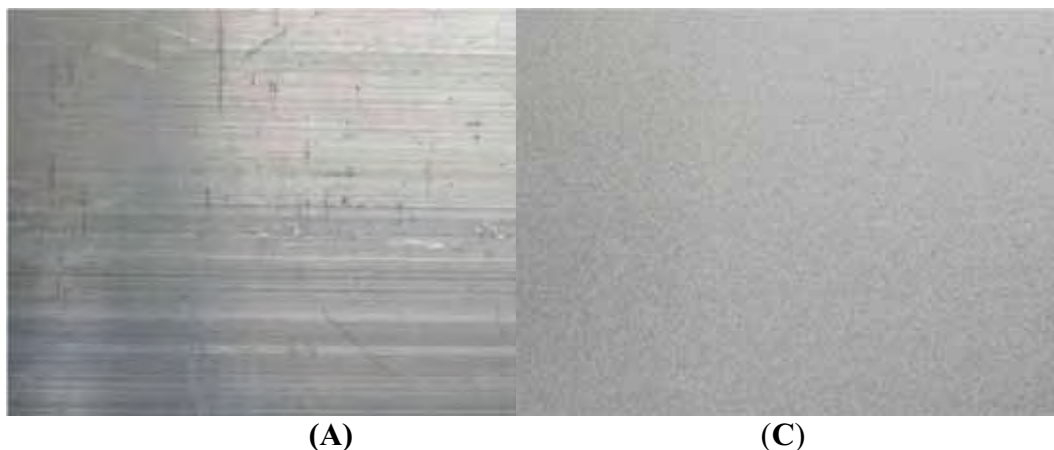


Figura 5.1.9 – Fotos das amostras **A** e **C**.

5.1.3 Discussão

A liga AA6063T5 é composta por diferentes elementos como mostrado na **Tabela 5.1.1** que contribuem para a sua microestrutura e influenciam a qualidade da superfície após um determinado tratamento (mecânico, eletrolítico ou químico) com relação à aparência, propriedades de adesão e resistência à corrosão da liga. Dentre os tratamentos de superfície ou de limpeza de superfície utilizados nesta tese, o ataque alcalino com o banho formulado no nosso laboratório e com condições adotadas nesta tese, mostrou excelente eficiência na remoção das marcas de laminação, como também de riscos originados de manuseio inadequado da liga AA 6063. Embora não conste desta tese, este banho foi aplicado com sucesso a outras ligas de alumínio [93], sendo necessário apenas controlar os parâmetros tempo e temperatura. A presença de Na_2SO_4 na solução pode controlar a taxa de ataque devido a substituição do cloreto por sulfato no filme de óxido ou na superfície da liga, uma vez que o sulfato é menos agressivo [94]. Sugere-se, nesta tese, que a presença de NaCl ajuda a manter a taxa de ataque em nível adequado. Após esse ataque a liga apresenta uma coloração acetinada e fosca, a qual aumenta em brilho após lavagem com HNO_3 . A limpeza com ácido nítrico ajuda a neutralizar algum hidróxido remanescente e também tem sido reportado que esse procedimento protege a camada de óxido e auxilia na dissolução de Cu e Ni da liga [3, 8, 91].

Os valores de rugosidade média medidos por interferometria para as três amostras são respectivamente: 0,34 μm (**A**), 205 nm (**B**) e 3 μm (**C**). Isso indica claramente que a amostra polida é a mais lisa e que o tratamento químico introduz um aumento de rugosidade que pode ser utilizada para ancoragem de componentes de tratamentos posteriores, como pinturas por exemplo. A **Figura 5.1.10** mostra as imagens em 3D da rugosidade das amostras **A**, **B** e **C**.

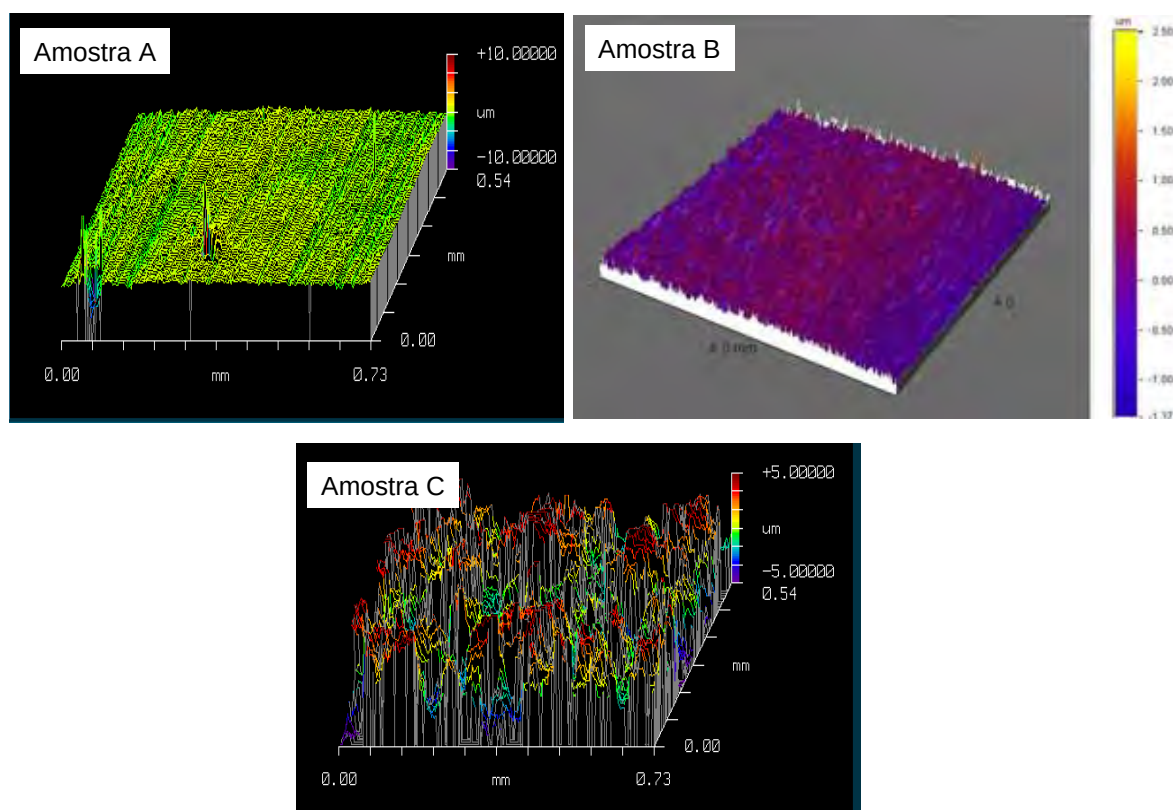


Figura 5.1.10 Imagens de superfície em 3D das amostras **A**, **B** e **C**.

Quando se utiliza somente solução de hidróxido de sódio, durante esse ataque ocorre uma reação instantânea, com dissolução do alumínio, evolução de gás hidrogênio e formação de compostos aluminatos [3, 8, 13]. Para a etapa mais lenta desse processo foram sugeridas duas possibilidades em solução alcalina [8,13]: na primeira, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e OH^- estão em equilíbrio com $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ na interface solução/óxido (ou hidróxido) e a etapa lenta é o transporte de aluminato da superfície para o interior da solução; na segunda, OH^- está em equilíbrio com a interface solução/óxido (ou hidróxido) e a etapa lenta é a formação do aluminato. A sugestão de formação de aluminato também foi utilizada para explicar oscilações no potencial-tempo de ligas de Al-Cu e Al-Cu-Ag em meio alcalino contendo oxigênio [95]. No trabalho desta tese, a etapa lenta do processo deve ser o transporte de

aluminato da superfície da liga para o interior da solução, uma vez que a concentração de hidróxido é elevada (3 M) e a formação de aluminato deve ser favorecida.

Um potencial de corrosão menos negativo para a amostra **C** (**Figura 5.1.1**) poderia ser explicado pela superfície mais homogênea do ponto de vista químico, tendo principalmente óxido de alumínio na superfície; com menor quantidade de defeitos e precipitados na superfície após o tratamento. Então, o tratamento com o banho desenvolvido no laboratório deve, principalmente, remover e/ou dissolver compostos intermetálicos como se verifica na micrografia da **Figura 5.1.6C**. Alguns autores têm sugerido que a razão para um potencial mais positivo é a presença mais exposta dos compostos intermetálicos (Mg, Si) responsáveis por mais alta resistência à corrosão, e que esta associada com o aumento de dureza [92, 96]. Fica difícil concluir sobre o aumento da concentração desses elementos na superfície porque o espectro de EDS é obtido com energia que penetra o suficiente para ter influência dos intermetálicos da liga. Outra possibilidade é que o HNO_3 , como um oxidante forte, usado para a amostra **C** no processo de limpeza após o ataque alcalino pode ter reforçado a camada de óxido [3, 8, 91], e removido parte dos intermetálicos de Mg_2Si . Todos esses fatores devem ter contribuído para um potencial de corrosão mais nobre para a amostra **C**. Amostra **A** apresentou um potencial mais positivo quando comparado com a amostra **B**, provavelmente devido ao envelhecimento característico da camada de óxido apresentado na **A**. O baixo valor de potencial de corrosão para a amostra **B** é devido à remoção parcial da camada de óxido pelo polimento e exposição dos precipitados, podendo alguns ser anódicos em relação ao óxido de alumínio da superfície.

Os espectros de EIS para as amostras **A**, **B**, **C** após 72 h de imersão foram similares sendo caracterizados por dois loops capacitivos. O primeiro corresponde à camada de óxido/hidróxido e o segundo loop pode ser relacionado à pelo menos duas reações eletroquímicas, uma anódica ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) e outra catódica ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) e a adsorção e difusão de cloreto concordando com a literatura [36, 89]. Outras reações poderiam envolver a dissolução de precipitados e a difusão dos produtos para a solução.

Comparando o comportamento eletroquímico de EIS em frequências baixas (0.1Hz-5mHz), para a amostra **A** ocorreu uma diminuição do módulo de impedância com o tempo de imersão (**Figura 5.1.2b**) em aproximadamente uma ordem de grandeza, indicativo de um processo corrosivo. Isso pode ser relacionado ao processo de difusão de oxigênio e/ou de cloreto na interface eletrólito/óxido, especialmente nos defeitos da camada de óxido para formar pites e dissolver alumínio conforme foi visto na **Figura 5.1.8A**. Contrariamente para a amostra **C** ocorreu aumento do módulo de impedância (**Figura 5.1.4b**), provavelmente devido

a presença de uma camada de óxido mais homogênea devido à formação de um gel hidratado sobre a superfície [3, 23].

Para a amostra **B** um arco capacitivo menor é observado em tempos curtos e aumenta até 72 h (**Figura 5.1.3b**) que mostra diagrama similar ao obtido após 120 h de imersão. O gráfico Bode-fase mostrou um ligeiro aumento na característica capacitiva, enquanto para as amostras **A** e **C** o ângulo de fase máximo foi independente do tempo de imersão. O ângulo de fase máximo em frequências mais altas para a amostra **C** pode ser devido ao aumento da homogeneidade da camada de óxido. A melhor resposta do módulo de impedância para amostra **C** (**Figura 4b**) pode ser devida à dissolução de precipitados ou de compostos intermetálicos que apresentam baixa resistência ao ataque químico, melhorando o desempenho com relação à resistência à corrosão. Os mesmos resultados foram observados durante estudos de melhoramento de ligas de alumínio aeroespaciais [97].

Para todos os espectros de impedância das amostras **A**, **B**, e **C**, os melhores ajustes foram obtidos com o circuito elétrico equivalente em cascata (**Figura 5.1.11**). O baixo erro para cada elemento de circuito, e o baixo valor do qui-quadrado (10^{-3} e 10^{-4}) confirmam a escolha adequada do circuito equivalente. Este circuito foi similar ao utilizado para ajustar os dados de impedância obtidos para ligas de alumínio atacada por solução de NaOH [98] e após anodização [23]. O circuito consiste de uma resistência da solução eletrolítica (R_e) em série com dois subcircuitos, R_1CPE_1 e R_2C , em cascata, que estão relacionados às regiões de alta (HF) e baixa (LF) frequências, respectivamente. R_1 foi associado a resistência da camada de óxido e a capacitância não-ideal ou elemento de fase constante (CPE) a capacitância da camada barreira, ou seja, do filme de óxido. R_2 foi associado às resistências de transferência de carga e transporte de massa, e C corresponde à capacitância da dupla camada elétrica. Os parâmetros obtidos do circuito equivalente são mostrados na **Tabela 5.1.2**.

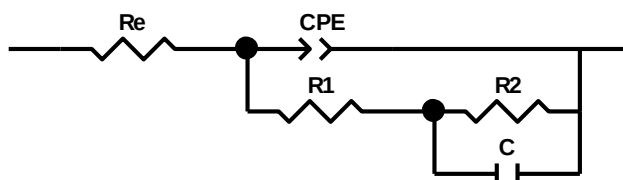


Figura 5.1.11 – Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância para todos os tempos de imersão.

Tabela 5.1.2 – Valores dos parâmetros do ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais para as amostras **A**, **B**, e **C**. Em parênteses se encontra a porcentagem de erro de cada parâmetro estimado.

Sample	Time/ h	R ₁ / kΩ cm ²	CPE/ μ F cm ⁻² s ^{α-1}	α	R ₂ / kΩ cm ²	C/ μF cm ⁻²	χ ² / 10 ⁻³
A	1	306.8 (1.1)	7.8 (0.6)	0.97 (0.1)	271.2 (3.9)	94.7 (3.9)	2.6
	24	266.6 (0.7)	9.5 (0.3)	0.96 (0.1)	317.3 (2.1)	88.7 (1.9)	0.7
	48	211.8 (0.8)	10.1 (0.4)	0.95 (0.1)	250.0 (2.5)	108.7 (2.3)	1.1
	72	157.7 (0.8)	10.7 (0.4)	0.95 (0.1)	150.7 (3.4)	113.7 (2.7)	0.9
	120	71.3 (0.7)	14.9 (0.5)	0.94 (0.1)	53.2 (4.1)	391.2 (3.2)	1.1
B	1	4.7 (5.8)	23.2 (1.6)	0.90 (0.2)	6.3 (3.9)	9.7 (6.3)	0.7
	24	16.0 (1.6)	22.7 (1.0)	0.91 (0.2)	13.5 (3.9)	130.6 (5.0)	1.5
	48	38.1 (2.1)	22.2 (0.9)	0.91 (0.2)	25.3 (4.5)	111.3 (7.6)	1.9
	72	50.1 (1.0)	22.6 (0.4)	0.90 (0.1)	18.2 (4.0)	164.2 (6.7)	0.4
	120	59.8 (0.3)	21.7 (0.3)	0.90 (0.1)	50.8 (3.0)	872.3 (1.7)	0.3
C	1	72.6 (2.1)	7.6 (0.9)	0.95 (0.2)	-	-	3.1
	24	47.7 (1.0)	10.8 (0.7)	0.95 (0.1)	37.6 (4.4)	158.4 (3.9)	1.7
	48	141.3 (0.8)	12.2 (0.5)	0.95 (0.1)	156.1 (4.0)	219.8 (2.8)	1.7
	72	147.2 (0.8)	12.4 (0.5)	0.94 (0.1)	158.8 (3.9)	213.4 (2.8)	1.5
	120	209.9 (0.7)	12.4 (0.4)	0.94 (0.1)	167.7 (4.9)	234.0 (3.3)	1.2
C1	120	19.5 (5.2)	13.5 (1.0)	0.84 (0.2)	538.3 (1.8)	5.7 (2.6) α=0.89 (1.0)	0.5

A resistência da solução para todos os diagramas de impedância foi de aproximadamente $15 \Omega \text{ cm}^2$, e não foi mostrada na **Tabela 5.1.2**. Os valores de R_1 foram mais altos para a amostra **A** e mais baixos para a amostra **B**. Para a amostra **A**, os valores de R_1 diminuem com tempo de imersão, enquanto para as amostras **B** e **C** os valores sempre aumentam com o tempo, e foram maiores para a amostra **C**. Esse comportamento indica que a camada de óxido natural formada na amostra **A** apresenta maior efeito barreira, embora a presença de defeitos tenha permitido o ataque do substrato pelo eletrólito e o filme existente se degrada mais facilmente. Os valores de R_2 também diminuem com o tempo para a amostra **A**, no entanto, aumenta para as amostras **B** e **C**, e permanecem praticamente constantes após 48 h. Os valores das resistências R_1 e R_2 mostraram que as amostras **B** e **C** foram inicialmente mais ativas, com a amostra **C** sendo mais homogênea devido a remoção ou diminuição de precipitados após o tratamento alcalino.

Para a amostra **B**, observou-se uma resposta mais instável, devido à maior quantidade de precipitados expostos à solução, que foram parcialmente ou totalmente dissolvidos. O valor de CPE_1 aumentou com o tempo para a amostra **A**, principalmente devido à penetração do eletrólito via defeitos na camada de óxido, enquanto para as amostras **B** e **C** foram mais ou menos independentes do tempo. Os valores do expoente α estão em torno de 0.95, e independentes do tempo para todas as amostras estudadas. Um perfil interessante foi observado para os valores de C : para a amostra **A** os valores aumentaram quatro vezes com o tempo, sugerindo aumento na área ativa (pites e poros); para a amostra **B** aumentaram em torno de duas ordens de grandeza, principalmente devido à maior quantidade de sítios ativos (precipitados) expostos à solução eletrolítica. Comparando as amostras **A** e **B**, a capacitância mais baixa amostra **A** pode ser explicado pela cobertura dos precipitados pela camada de óxido natural formada.

Para a amostra **C**, a capacitância foi praticamente constante, indicando que não há uma mudança significativa na área ativa. Isso tem sido observado em estudos anteriores em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial, onde a dissolução de precipitados pelo ataque ácido ou alcalino tem melhorado o desempenho dos materiais à corrosão [97]. O processo de limpeza com HNO_3 após o ataque alcalino acrescenta proteção da liga de alumínio contra a corrosão, talvez por reforçar a camada de óxido, como sugerem alguns autores [3, 8, 91]. Além disso, o processo de selagem (usado para amostra **C1**) aumentou consideravelmente a impedância real. Para a amostra **C1** a resistência (R_2) aumentou bastante, e diminuiu em capacitância (C), o que indica claramente que os poros foram fechados ou reduzidos pelo processo de selagem industrial.

Nas curvas de polarização, o maior potencial de corrosão obtido para a amostra **A**, comparado a amostra **B**, foi associado com a existência de uma camada de óxido que cresceu durante o processo de produção da liga e/ou durante o envelhecimento natural. Essa camada de óxido pode ter coberto parte dos precipitados e compostos intermetálicos, como observado nas imagens SEM (**Figura 5.1.6**). Então, verificou-se que a amostra **A** tem menos precipitados na superfície do que a amostra **B**, e por isso mais resistiva e maior potencial de corrosão do que a amostra **B**. A superfície de **B** apresenta maior densidade de precipitados intermetálicos de Al (Fe, Cu)SiMg (**Figura 5.1.7**), com concentrações maiores de Fe e Cu. Isso foi evidenciado nas análise de SEM/EDS, onde maiores quantidades de Fe e Cu foram obtidas para a amostra **B** (**Tabela 5.1.1**). Isso, deve ter sido a principal razão para a resposta baixa em EIS para a amostra **B**, talvez devido a deficiência na remoção de precipitados e intermetálicos reponsáveis pelos sítios catódicos [90, 97]. O potencial de corrosão mais elevado para a amostra **C** confirma que a dissolução de precipitados e intermetálicos pelo ataque alcalino conduz a diminuição das concentrações de Fe e Cu, aumentando consequentemente a quantidade de alumínio na superfície na superfície (**Tabela 5.1.1**). Isso forneceu um melhor desempenho eletroquímico contra a corrosão, como demonstrado pelas medidas de OCP, EIS e CP.

A formação de precipitados e compostos intermetálicos tais como $MgSi_2$, $CuAl_2$, $MgZn_2$, e $AlFeSi$, assim como a textura da superfície, dependem da composição química elementar da liga e do pré-tratamento de superfície utilizado [92, 96, 99]. A presença do composto intermetálico $MgSi_2$ encontrado em maior intensidade na amostra **B**, assim como $CuAl_2$, e o excesso de Si podem causar corrosão intergranular [100]. A modificação da superfície observada por SEM/EDS e XRD pode ser explicado pela influência desses precipitados e compostos intermetálicos, e/ou pelo efeito do tratamento químico, incluindo adsorção, dissolução e precipitação de espécies durante e após o tratamento. Tem sido reportado que partículas de precipitados ou compostos intermetálicos, assim como o pré-tratamento de superfície utilizado influenciam significativamente a textura da superfície e a resistência à corrosão de ligas de alumínio [11].

Os testes qualitativos de corrosão usando o reagente aluminon em solução 3,5% NaCl confirmam os resultados eletroquímicos e as análises de superfície. A formação de um complexo entre o aluminon e os sais $AlCl_3$ or $Al(OH)_2Cl$, produzidos pela dissolução do Al devido o ataque do cloreto, como sugerido anteriormente [89] foram os responsáveis pela coloração vermelha observada na superfície das amostras. A detecção dos íons alumínio (III)

indica que o processo corrosivo nos defeitos do óxido [101], riscos, ou nos precipitados e compostos intermetálicos contendo Fe e Cu, que pode ser a origem de sítios catódicos. Esses sítios acrescentam atividade eletroquímica, e, portanto, influencia no comportamento da corrosão [97]. O baixo desempenho da amostra **A** usando o reagente aluminon, como já mencionado, foi provavelmente devido à presença de vários defeitos de laminação, ou defeitos na camada de óxido que reduz a proteção contra a corrosão. Os resultados para a amostra **B** e **C** mostraram que o polimento mecânico e, especialmente, o tratamento alcalino melhoram o desempenho anticorrosivo da liga em acordo com estudos eletroquímicos. O ataque químico produziu visualmente uma superfície de melhor aparência (**Figura 5.1.9**) e que pode funcionar como base para ancoragem ou adesão de revestimentos ou pinturas.

5.1.4 Conclusões Parciais

O estado da superfície da liga depende significativamente do tratamento aplicado à essa superfície, como demonstrado para a liga de alumínio AA6063T5. Visualmente, a melhor aparência da superfície foi obtida usando o ataque químico com a solução salina-alcalina seguido pela lavagem com ácido nítrico, enquanto a superfície polida mecanicamente também apresentou melhor aparência do que a liga como recebida.

O maior valor de potencial de corrosão obtido para a superfície tratada quimicamente mostra uma vantagem para esse tipo de preparação de superfície. Outras propriedades, tais como dureza, e módulo de impedância para tempos longos de imersão em solução de cloreto, também demonstraram melhor desempenho usando esse tratamento. O módulo de impedância aumentou com tempo de imersão para a amostra tratada quimicamente, enquanto para os outros tipos de amostras isso diminuiu. O óxido natural e envelhecido formado na superfície da amostra como recebida foi responsável pelo maior potencial de corrosão e pelo maior módulo de impedância comparado à amostra polida mecanicamente, no entanto tem aparência muito ruim devido às marcas de laminação e não se apresenta limpa sua superfície para receber pintura ou outro acabamento.

A dissolução parcial ou total de alguns precipitados alterou a composição química da superfície da liga e suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O tratamento químico pode ser uma vantagem alternativa ao processo mecânico (jateamento) comumente utilizado em algumas indústrias, o qual pode causar problemas de saúde em operadores. Os custos de manutenção são mais baratos, e não requer o uso de corrente elétrica. Além do mais, a rugosidade da superfície produzida pelo ataque químico parece ser suficiente para assegurar adesão de pinturas ou outros tipos de filmes. O tratamento químico também possibilita aplicação do processo de selagem industrial, que acrescenta melhor proteção contra a corrosão.

5.2 Preparação, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Revestimentos Híbridos

Nesta parte da tese serão apresentados os resultados e discussão da caracterização estrutural dos diversos revestimentos híbridos depositados na superfície da liga AA6063T5 após o processo químico de preparação da superfície discutido nos itens anteriores.

A primeira parte apresenta resultados de testes preliminares e investigativos dos melhores sistemas de proteção híbrida contra a corrosão. A segunda parte apresenta as micrografias de microscopia eletrônica das amostras referentes aos híbridos sintetizados pela rotas 1, 2 e 3 e depositados no substrato devidamente preparado, seguido das caracterizações químicas dos revestimentos na forma de pó sem a presença do substrato (free standing films) realizadas por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear (^{29}Si e ^{13}C) e análise termogravimétrica. Continuando nesta parte serão mostrados os resultados de EIS, e respectivas micrografias da superfície das amostras após cinco dias de impedância em 3,5% NaCl. Nesta primeira parte o fator motivador responsável por este estudo foi o efeito do ácido de hidrólise na formação do revestimento híbrido, e posteriormente sua influência na proteção contra a corrosão da liga.

Na terceira parte o aspecto que motivou o estudo da proteção da liga contra a corrosão foi a busca de informação sobre o efeito da adição de Ce (IV) na rota sintética 3, já que este íon vem sendo investigado nesta década por ter a capacidade de reparar superfícies com defeito num processo denominado de auto-regeneração (self-healing), por ser um potencial substituto de cromo (VI), e mais recentemente por algumas evidências de que aumenta o grau de policondensação e polimerização de revestimentos híbridos. Nesta parte da tese serão apresentadas micrografias da superfície e medidas de impedância de revestimentos híbrido sintetizados com adição de Ce (IV) ao híbrido sintetizado na presença de BPO (**rota 4**).

5.2.1 Estudos dos Revestimentos Híbridos

A grande maioria dos trabalhos publicados na literatura utiliza na síntese dos revestimentos híbridos invariavelmente HCl [31, 103] ou ácido acético [72, 102] ou ácido nítrico [43, 50] na hidrólise/condensação dos silanos, porém, não se tem notícia de trabalhos comparando o efeito destes três meios ácidos, agentes da hidrólise, sobre o revestimento produzido em relação a resposta eletroquímica quanto à capacidade de proteger o substrato (a liga AA6063T5 ou aços etc.). Isso porque o meio e o pH são parâmetros importantes na síntese dos híbridos, e que espera-se terem influência na proteção de ligas metálicas.

Durante o desenvolvimento desta parte do trabalho, inicialmente foram sintetizados híbridos pela via hidrolítica em HCl ou ácido acético ou ácido nítrico a pH 3, sendo os sois híbridos depositados sobre o substrato seguido do processo de cura a 200 °C. Observou-se que os revestimentos ou trincavam com estrutura semelhante a barro rachado quando sintetizados pela hidrólise em HCl, ou degradavam, quando sintetizados pelo meio em ácido nítrico em tratamento de cura a 200°C. No caso do híbrido sintetizado em meio de ácido acético, não se observou nem trinca e nem estrutura queimada nos revestimentos. A **Figura 5.2.1** mostra micrografias obtidas por SEM do revestimento trincado (via hidrolítica HCl) e do não trincado (via hidrolítica ácido acético). A princípio, para facilitar a discussão destes resultados preliminares, os híbridos sintetizados e depositados na amostra **C** (AA6063T5 tratada quimicamente) foram denominados por amostras **CHCl**, **CHAc**, **CHN**, respectivamente.

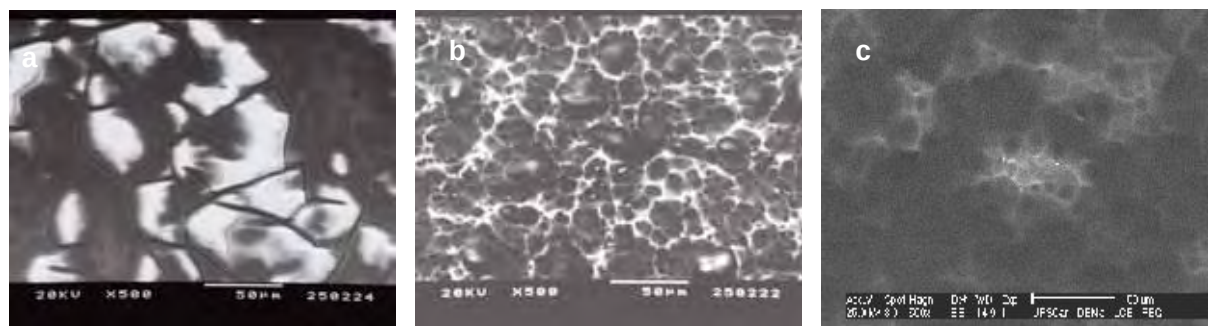


Figura 5.2.1 – Micrografias obtidas por SEM da liga AA6063T5 revestida com o híbrido sintetizado pela hidrólise/condensação em meio de HCl (a), ácido acético (b) curados a 200 °C e HNO₃ curado a 100 °C (c).

As análises termogravimétricas (TG) representadas na **Figura 5.2.2** evidenciaram que os revestimentos híbridos começam a se deteriorar numa faixa entre 235 °C a 280 °C. Este resultado sugere que os híbridos tem uma estabilidade superior frente a temperatura do que a obtida por Liu et al. [75], que reportaram o início da deterioração do PMMA em torno de 160°C. No caso da amostra **CHN** curado a 100 °C, a deterioração ocorreu em aproximadamente 280 °C. Isso representa maior estabilidade à perda de massa para essa amostra, o que pode favorecer a proteção ao substrato.

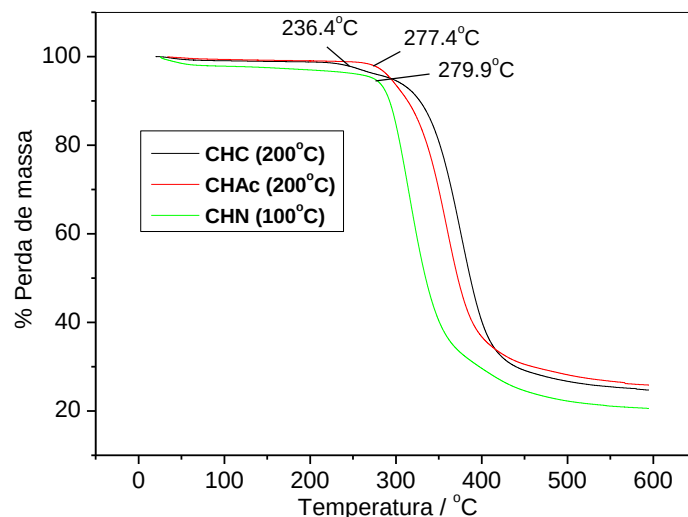
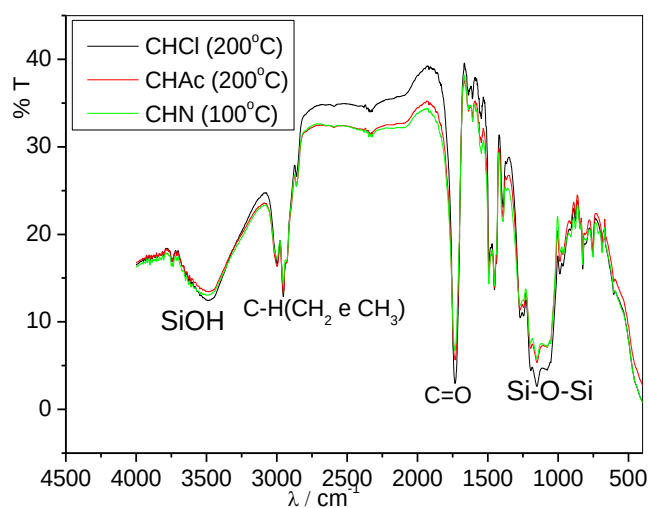


Figura 5.2.2 – Curvas TG para os híbridos **CHCl** (200 °C), **CHAc** (100 °C), **CHN** (100 °C)

A **Figura 5.2.3 (a, b, c)** apresenta os espectros obtidos por medidas na região do infravermelho (Fast Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) para os revestimentos na forma de pós correspondentes às amostras **CHCl**, **CHAc**, **CHN** sem o substrato (free standing filmes), enquanto a **Tabela 5.2.1** apresenta as principais bandas de absorção identificadas a partir de alguns trabalhos [52, 64] e também indicadas nos espectros com suas respectivas atribuições.



(a)

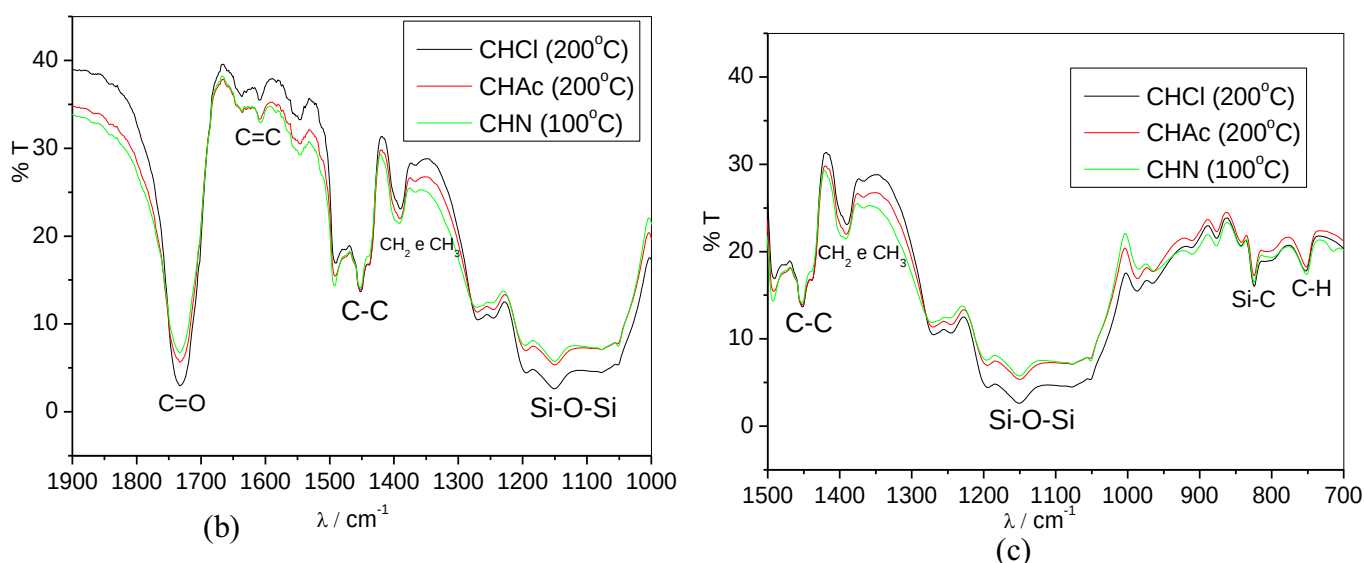


Figura 5.2.3 (a, b, c) – Espectros FTIR para os filmes correspondentes às amostras **CHCl** (200 °C), **CHAc** (200 °C), **CHN** (100 °C) na forma sólida em pó sem o substrato (free standing films).

Tabela 5.2.1 – Faixas de comprimento de onda de absorção correspondentes a grupos de espécies presentes nas amostras **CHCl** (200 °C), **CHAc** (200 °C), **CHN** (100 °C) [52, 64].

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição do Grupo
700 – 800	Estiramento C-H e Si-C
890 – 920	Estiramento Si-OH
900 – 960	Estiramento simétrico Si-O-CH ₂ -CH ₃ dos grupos não hidrolisados
100 – 1250	Estiramento Si-O das ligações reticuladas Si-O-Si
1300 – 1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃
1600 – 1670	Deformação axial C=C-H
1700 – 1750	Deformação axial C=O
1750 – 1780	Deformação axial C=C-Si
2900 – 3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3200 – 3700	Deformação axial OH (Si-OH)

Foram observadas as mesmas bandas de absorção e os mesmos máximos nos três diferentes procedimentos de síntese do revestimento híbrido, porém, e pequenas diferenças são notadas. Isso pode ter influência do tipo de procedimento realizado na síntese, sendo assim poderão aumentar ou não a proteção do substrato.

Na região de 3200-2700 foram observadas bandas largas com máximo em 3485 cm⁻¹ aproximadamente de mesma intensidade nas amostras analisadas e são características de

deformação axial de grupos OH de ligações Si-OH. Estes grupos são, provavelmente, oriundos de grupos silanóis que se formaram após hidrólise/condensação dos precursores silanos (TEOS, MPTS), mas que não foram totalmente reticulados pelo processo de tratamento térmico pelo qual passaram os híbridos, por isso ainda presentes nos espectros das amostras **CHCl**, **CHAc**, **CHN**. A intensidade dos picos é muito próxima nessa região, com leve diferença de intensidade para amostra **CHCl**, o que pode significar uma melhor condição de hidrólise/condensação na formação dos grupos silanóis.

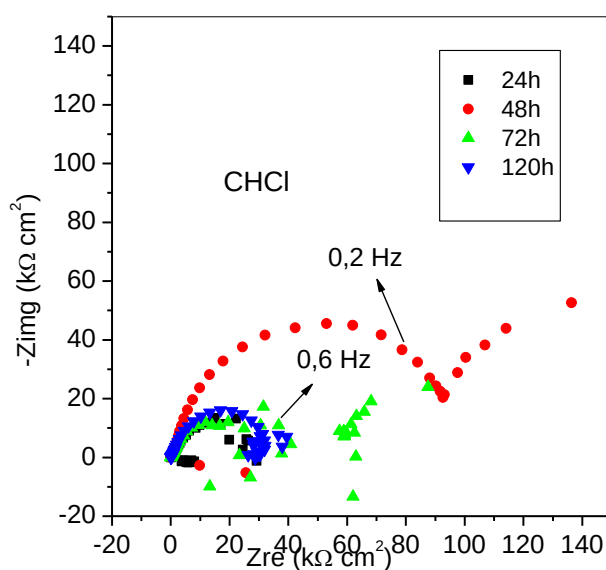
Na região de 1000-1250 foram observadas bandas com máximos em 1153 cm^{-1} e correspondentes a ligações Si-O-Si foram observadas, e segundo alguns trabalhos [41, 53, 60, 62] são responsáveis pela formação de uma estrutura reticulada denominada *crosslink*. Esta estrutura pode ser também a responsável pela maior proteção de ligas metálicas por deposição de filmes híbridos. Pode-se observar que a intensidade dos picos é aproximadamente a mesma, porém, a amostra **CHCl** se sobressai ligeiramente o que pode indicar uma policondensação mais eficiente.

Na região de 1600-1750 foram observadas bandas com máximos em 1727 cm^{-1} característico de C=O oriundo do precursor MMA. Bandas com picos em aproximadamente 1454 cm^{-1} , referentes a grupos C-C, são observadas, o que pode indicar certo grau de polimerização, visto que grupos C=C são observados em 1610 cm^{-1} . Aparentemente a intensidade deste pico é ligeiramente menor na amostra **CHCl**, o que pode significar maior eficiência na polimerização neste caso, porém, não suficiente para afirmar que tal híbrido possua efeito barreira melhor que os outros investigados.

Uma série de fatores relacionados com as características da superfície irá contribuir ou não para proteção substratos metálicos, de forma que a técnica de impedância é que permite melhor análise dos parâmetros de adsorção e penetração de espécies agressivas como cloreto ou de água em revestimentos utilizados na proteção contra a corrosão.

A **Figura 5.2.4** mostra os gráficos de medidas de impedância até 5 dias em NaCl 3,5% na forma de plano complexo, Bode-modulo de Z, Bode-fase de amostras sem revestimento (C) e revestidas (**CHCl**, **CHAc**, **CHN**). Estes gráficos revelam que a amostra **CHN**, que correspondente ao híbrido obtido pela hidrólise em meio nítrico e curado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, possui impedância real aproximadamente oito vezes maior quando comparada às outras amostras. Isso significa maior eficiência de proteção à liga. Podem ser vistos (**Figuras 5.2.4b e 5.2.4c**) pontos dispersos ou aglomeração de valores de módulo impedância em baixas frequências (a partir de 0,1 Hz), nas amostras **CHCl** e **CHAc** curadas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerindo a degradação do

revestimento. Essa degradação facilitou o início de um processo corrosivo por entrada de água ou pela difusão de íons cloretos da solução eletrolítica pelos defeitos deixados no filme. A deterioração do revestimento híbrido dessas amostras pode ser observada também pela diminuição do ângulo de fase em alta frequência (HF) e deslocamento do máximo para frequências menores. Comportamento similar e mais acentuado é observado para a hidrólise em ácido acético e sua a 200 °C. Em ambos os casos foi observada a dispersão em baixa frequência fortalecendo a sugestão de que a cura a 200 °C não é recomendável. Na amostra **CHN** verifica-se que a constante de tempo em HF ocorre em valores maiores que para as amostras anteriores e se mantém com pequena alteração durante todo o tempo de experimento (120 h). Os máximos em baixa frequência foram deslocados para frequências menores comparadas às amostras **CHCl** e **CHAc**. Isso indica que o filme curado a 100 °C retarda a passagem do eletrólito por conter menor número de defeitos proporcionando melhor efeito barreira. Verifica-se ainda que em baixas frequências o módulo da impedância é praticamente constante e da ordem de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ para a amostra **CHN** e é cerca de duas ordens de magnitude menor para as amostras **CHCl** e **CHAc**. Observa-se também que para as amostras curadas a 200 °C o módulo de impedância em baixa frequência diminui com o tempo de imersão, indicando que progride o processo de corrosão.



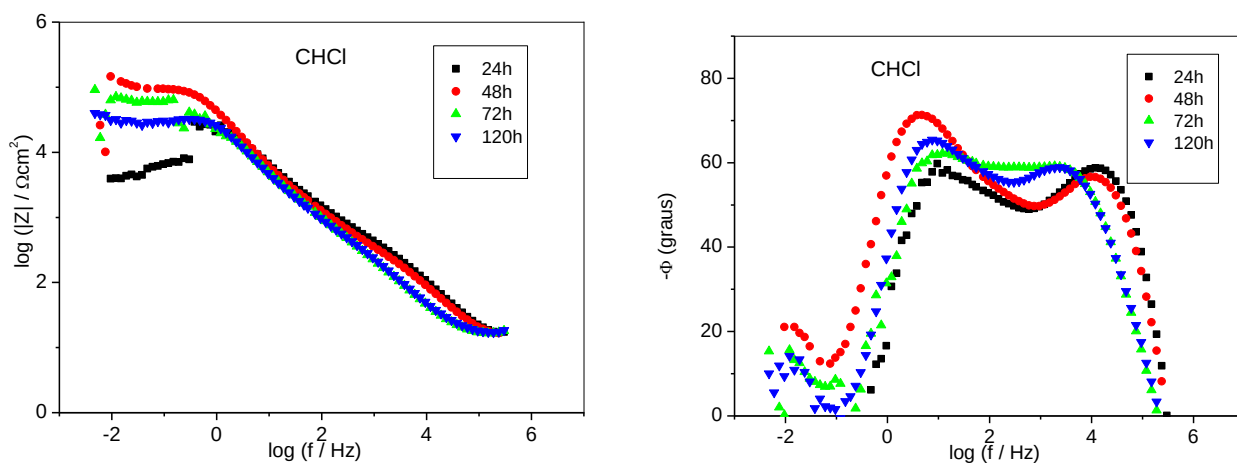


Figura 5.2.4.1 Espectros de EIS para a amostra CHCl (efeito tempo)

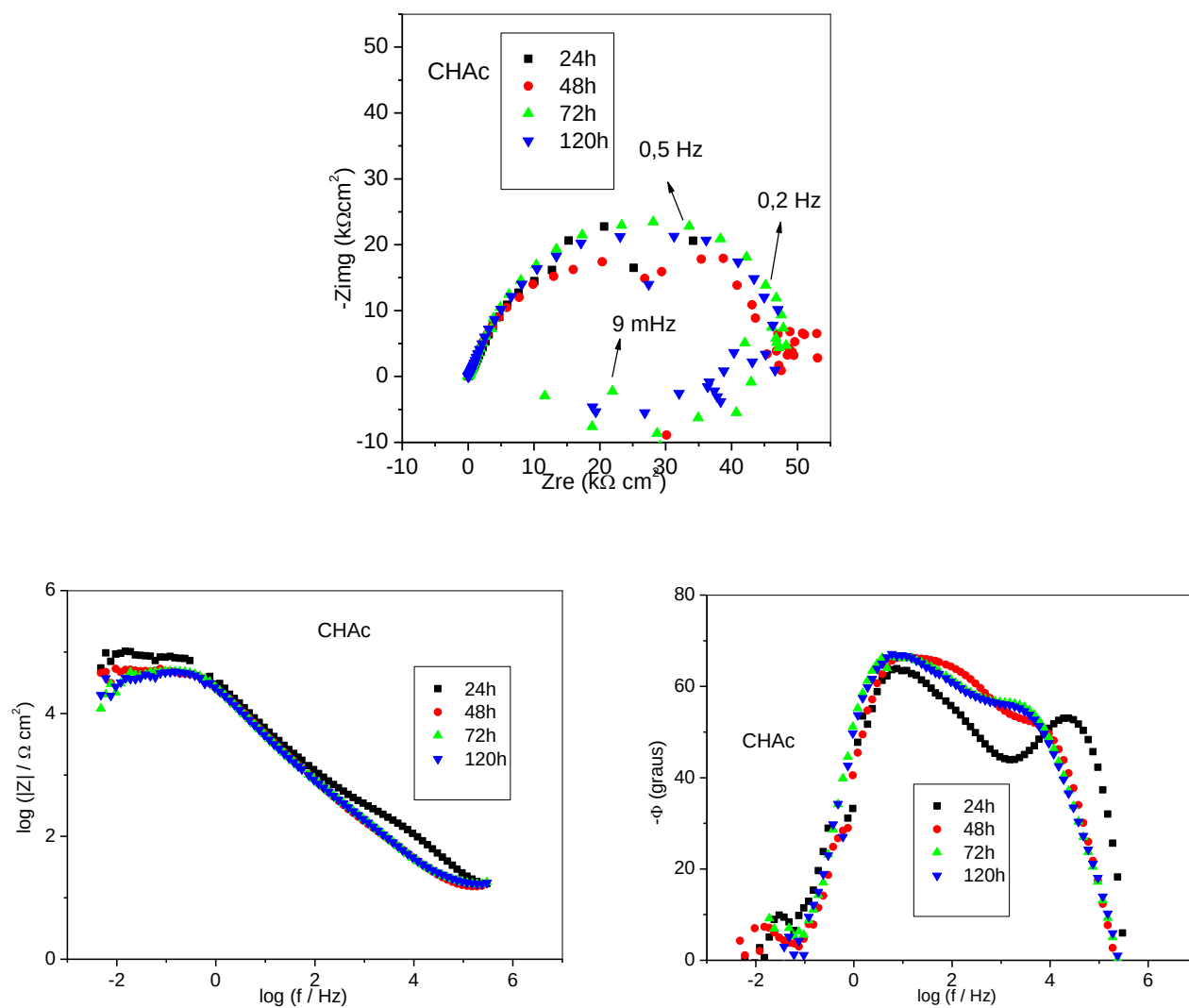


Figura 5.2.4.2 Espectros de EIS para a amostra CHAc (efeito tempo)

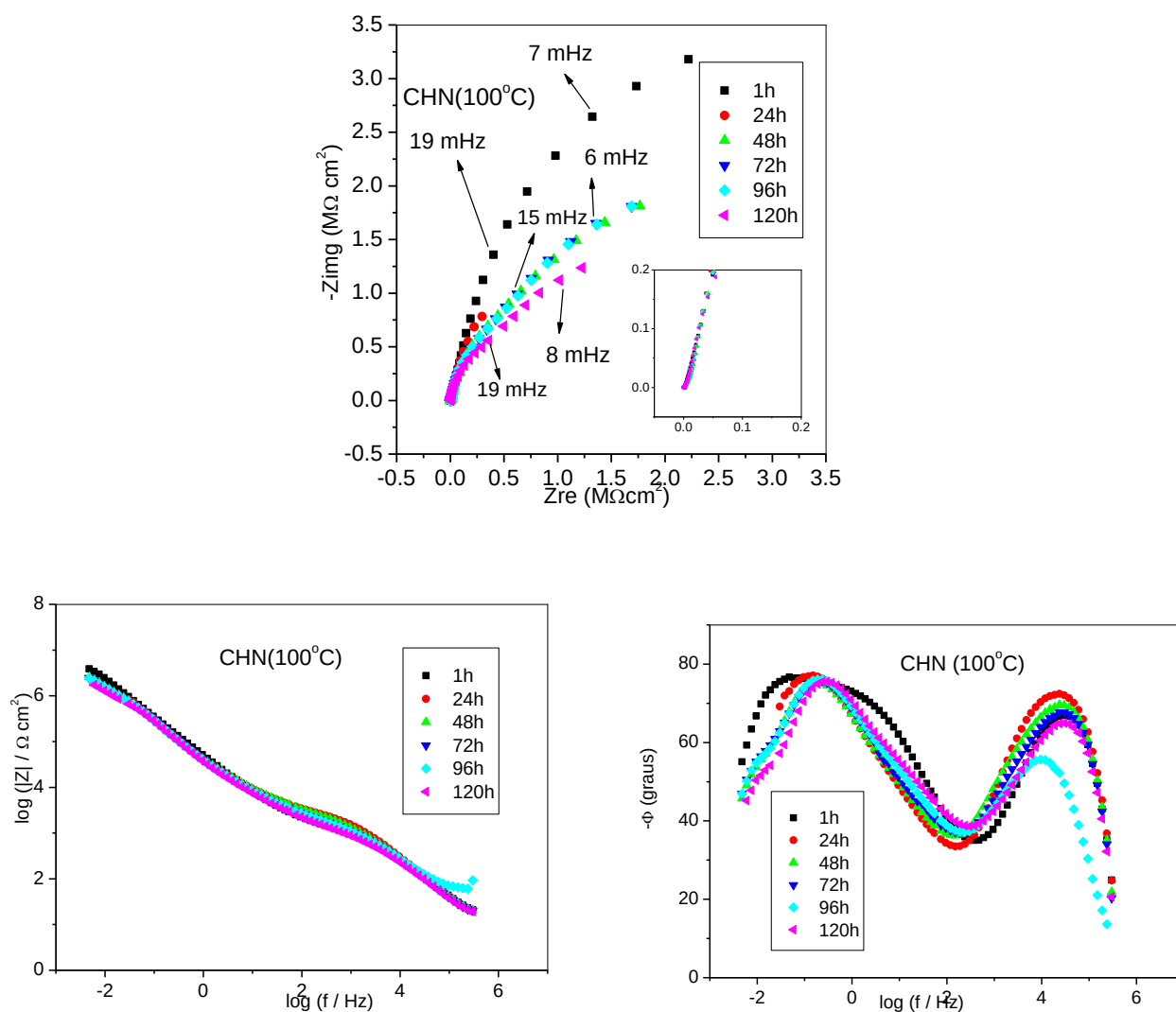


Figura 5.2.4.3 Espectros de EIS para a amostra CHN (efeito tempo)

A **Figura 5.2.4.4** destaca os gráficos de impedância para as amostras revestidas e sem revestimento após 5 dias de imersão em solução de cloreto de sódio. Verifica-se que a amostra curada a 100 °C apresenta melhor desempenho, como citado anteriormente e as amostras curadas a 200 °C chegam a ser piores que a amostra C (liga sem revestimento e tratada quimicamente).

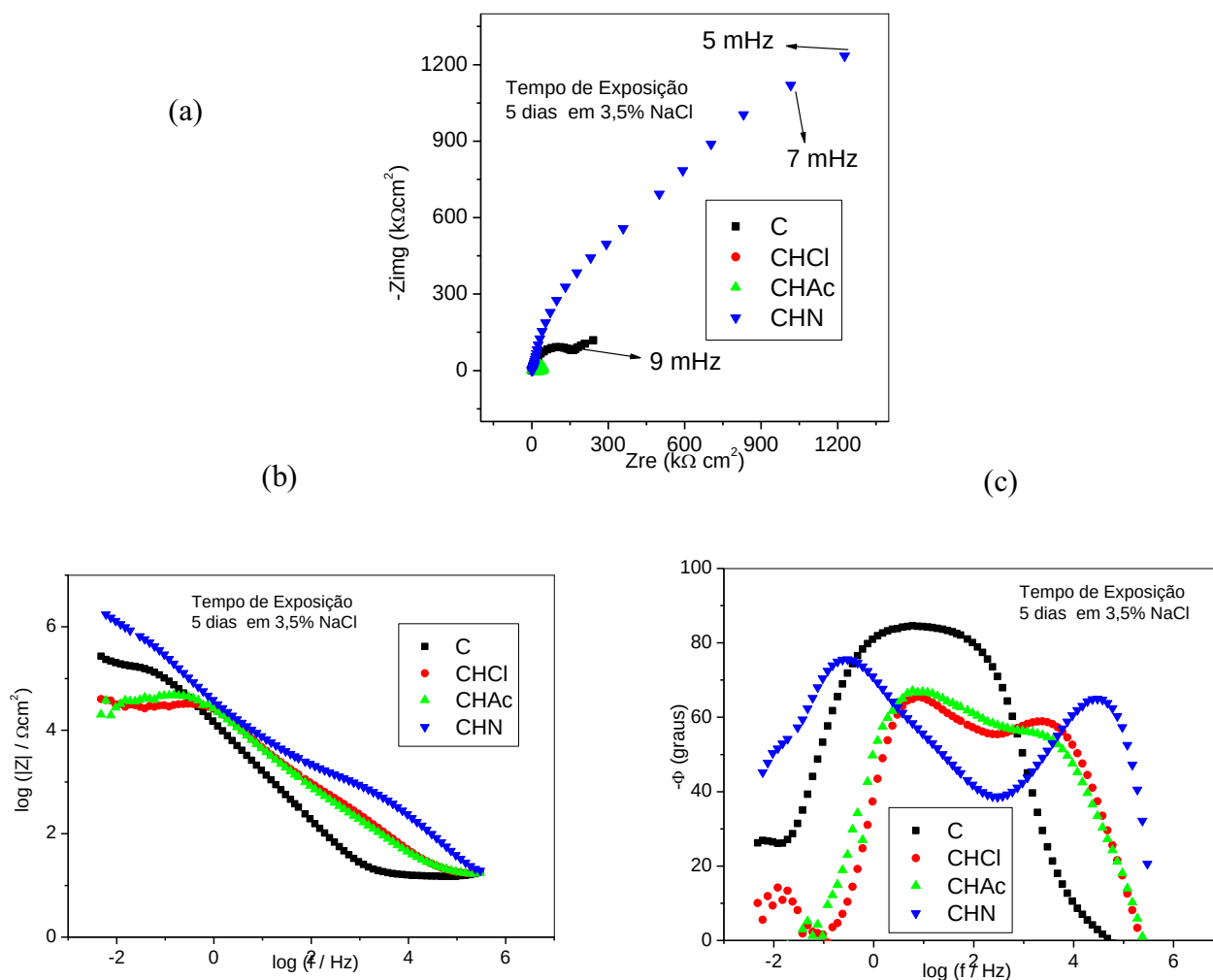


Figura 5.2.4. – Gráficos de impedância no plano complexo (a), Bode-módulo de Z (b), Bode-fase (c) das amostras (C), CHCl, CHAc e CHN após 5 dias.

A **Tabela 5.2.2** mostra os valores correspondentes ao logaritmo do módulo de impedância numa frequência de 0,01 Hz para as amostras C, CHCl, CHAc, CHN após 5 dias em NaCl 3,5%, a 25 °C.

Tabela 5.2.2 – Valores para o logaritmo do módulo de impedância numa frequência de 0,01Hz.

Amostra	$\log Z / \Omega cm^2 _{f=0,01Hz}$
C	5,0
CHCl	4,7
CHAc	4,7
CHN	6,8

Resultados de EIS para amostra sem revestimento (C), após 5 dias no eletrólito, mostraram valores de módulo de impedância nas regiões de baixas frequências superiores às

amostras híbridas (**CHCl**, **CHAc**) curadas a 200 °C. Isso foi atribuído ao provável espessamento da camada de óxido de alumínio que possibilitou uma maior proteção, enquanto o baixo desempenho de proteção do substrato pelo revestimento híbrido das amostras (**CHCl**, **CHAc**) pode estar relacionado com a temperatura de cura utilizada nessas amostras de 200 °C, que guardada as proporções está próximo à faixa de degradação dos híbridos situada entre 230-280°C, como observado nas análises termogravimétrica. Isso deve ter facilitado a penetração de cloreto ou a permeação de água no revestimento atingindo o substrato. A **Figura 5.2.5** mostra a evolução dos valores de capacitância do revestimento até 5 dias de imersão em NaCl 3,5%. Esses parâmetros são calculados a partir dos dados experimentais das partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância numa frequência correspondente ao ângulo máximo de fase e a resistência do eletrólito (R_e) através da expressão matemática descrita abaixo [104].

$$C_{coating} = \frac{Z''}{2\pi f [Z''^2 + (Z' - R_e)^2]}$$

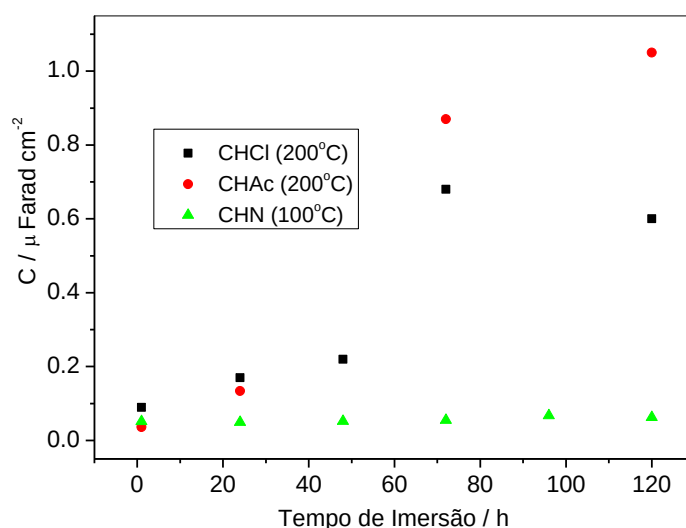


Figura 5.2.5 – Evolução dos valores de capacitância do revestimento das amostras **CHCl** (200°C), **CHAc** (200°C), **CHN** (100°C) calculados pela expressão descrita por Kittel et al. [104].

Observa-se uma tendência de aumento da capacitância do revestimento com o tempo de imersão em NaCl nas amostras **CHCl** e **CHAc**, tendendo a se estabilizar após aproximadamente 3 dias. Isto pode significar aumento de condutividade do revestimento devido à permeação de água e ao processo de difusão de cloreto aumentando a capacitância dessas amostras, indicando uma degradação do filme. No entanto, para a amostra **CHN** a capacitância do revestimento permanece praticamente inalterada durante todo o tempo de exposição ao eletrólito. Isso significa melhor efeito barreira nessa amostra, um filme com menor número de defeitos, mais homogêneo. A **Figura 5.2.6** mostra as imagens topográficas obtidas por SEM da superfície dos revestimentos híbridos após 5 dias de imersão em NaCl 3.5%.

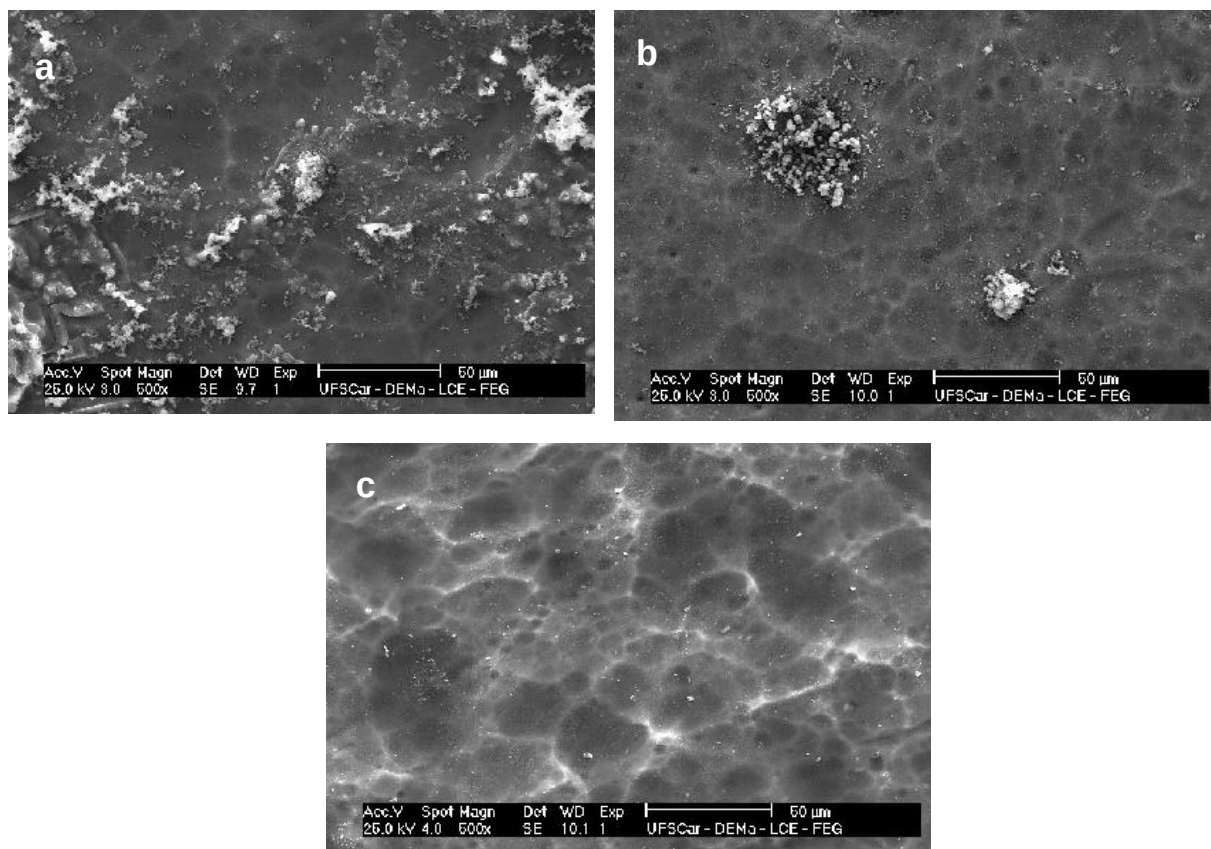


Figura 5.2.6 – Imagens topográficas obtidas por SEM após 5 dias de medidas de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto, em NaCl 3,5% das amostras **CHCl** (200°C) (a), **CHAc** (200°C) (b), **CHN** (100°C) (c).

Aparentemente não se observou nenhuma alteração significativa da superfície da amostra **CHN**, enquanto que para as outras amostras há sinais evidentes de deterioração do revestimento.

O modelo de circuito equivalente que melhor se ajustou aos dados experimentais da amostra (C) já mencionado no **item 5.1.3** é constituído por uma resistência do eletrólito (R_e) em série com duas constantes de tempo em cascata. A primeira constante de tempo com um elemento de fase constante e uma resistência R_1 associada a uma camada de óxido, e a outra constante de tempo com uma capacitância e relacionada à interface substrato/solução e um processo de transferência de carga envolvendo, provavelmente redução de oxigênio, oxidação do substrato ou ambos os processos.

Observa-se que o melhor revestimento é o **CHN**, o qual foi sintetizado utilizando a hidrólise em meio de ácido nítrico, e curado a 100 °C. A baixa rugosidade do revestimento sugere maior homogeneidade mesmo após 5 dias de imersão no eletrólito. Esta homogeneidade deve ter influenciado na melhoria do resultado de impedância.

Com base nos resultados experimentais resolveu-se investigar híbridos sintetizados em diferentes meios ácidos (**HCl ou ácido acético ou ácido nítrico**), porém, utilizando somente o processo de cura a uma temperatura de 100 °C, considerando o melhor desempenho que se obteve nesta temperatura. A amostra **CHN** foi renomeada como **rota 3**, e a partir do **item 5.2.1.1** será comparada com as **rotas 1 e 2** mencionadas no **item 4.3**.

5.2.1.1 Caracterização Física e Química

a) Microscopia eletrônica de varredura

A **Figura 5.2.7 (a, b, c)** mostra respectivamente as micrografias SEM das amostras híbridas depositadas sobre os substratos correspondentes **às rotas 1, 2, 3**. Observam-se estruturas totalmente diferentes de uma para outra amostra, sendo possível perceber que o revestimento híbrido preparado pela **rota 1** apresenta-se bastante heterogêneo com regiões que parecem não ter sido totalmente secas, ou seja, com alguma umidade na superfície. Já, os revestimentos preparados pelas **rotas 2 e 3** sugerem uma estrutura mais regular e homogênea, sendo possível ver uma estrutura de superfície com redes interligadas, densa e compacta que pode influenciar num melhor desempenho como barreira de proteção contra a corrosão.

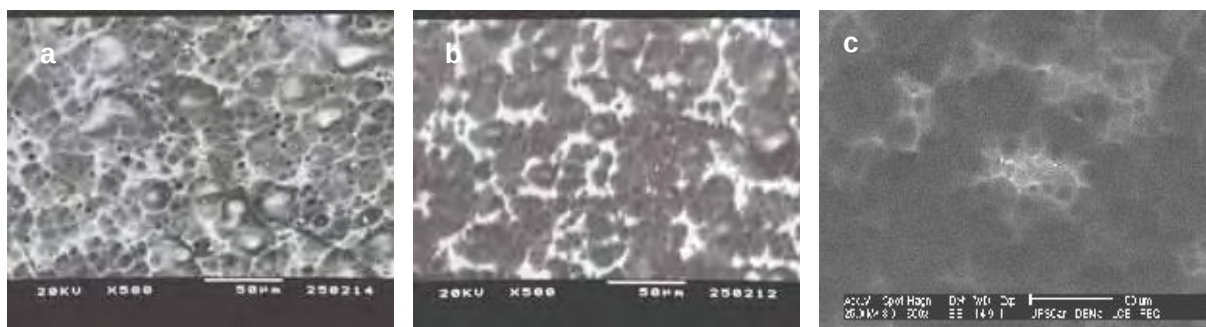


Figura 5.2.7 - Micrografias SEM da liga AA6063T5 revestida com os híbridos: **Rota 1** (a), **rota 2** (b) e **rota 3** (c).

b) Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (**Figura 5.2.8**) evidenciaram que o revestimento híbrido da **rota 1** começa a se degradar ao redor de 216 °C, enquanto o híbrido da **rota 2** e da **rota 3** se degradam respectivamente, em aproximadamente 268 °C e 280 °C.

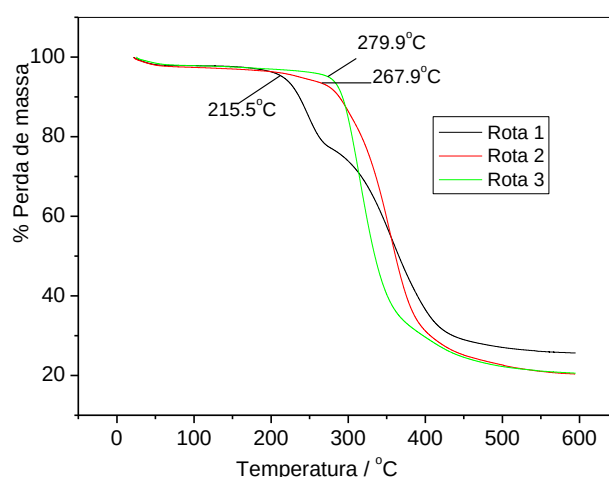


Figura 5.2.8 - Curvas TG para os revestimentos híbridos preparados por uma da **rota 1**, **rota 2**, **rota 3**.

c) Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada rápida de Fourier (FTIR)

A **Figura 5.2.9** mostra os espectros na região do de infravermelho dos revestimentos analisados na forma de pó referentes às **rotas 1, 2 e 3**. Foram observados nos espectros as mesmas bandas de absorção e os mesmos máximos nas três rotas analisadas, porém, podem ser notadas diferenças de intensidades maiores para a **rota 1**. Entre as **rotas 2 e 3** as diferenças são praticamente inexistentes.

Bandas de absorção na região de 3200-2700 cm^{-1} com pico em 3485 cm^{-1} foram observadas, e podem esta associada à deformação axial de grupos OH de ligações Si-OH de grupos silanóis formados após hidrólise/condensação dos alcoxi-silanos (TEOS/MPTS). Os alcoxi-silanos não foram totalmente reticulados pelo processo de cura térmica a que foram submetidos os híbridos, como também podem ser associados ao grupo OH das espécies etanol/água utilizadas na síntese dos híbridos. A intensidade dos picos é muito próxima nessa região para as **rotas 2 e 3**. Maior intensidade de pico nessa região pode ser notada para a **rota 1**, que pode ser indicativo de maior eficiência de hidrólise/condensação dos alcoxi-silanos TEOS/MPTS na formação de grupos silanóis.

A presença de bandas na região entre 1000-1250 cm^{-1} com pico em 1153 cm^{-1} corresponde a uma estrutura denominada ‘crosslink’ formada por redes de ligações Si-O-Si. Segundo alguns autores, esse processo é responsável pela melhor reticulação e, por consequência, conceder à liga maior efeito barreira à passagem do eletrólito, protegendo o substrato contra corrosão [102]. Pode-se observar melhor reticulação para o híbrido correspondente a **rota 1** pela maior intensidade de pico, o que pode também significar policondensação, mais eficiente para esse híbrido. No entanto, não se pode referir à melhor efeito barreira na proteção de ligas metálicas, uma vez que parâmetros relacionados a superfície como aderência do híbrido ao substrato, e sua limpeza de superfície são fatores que podem influenciar bastante na proteção contra corrosão de superfícies metálicas.

Bandas na região de 1600-1750 também foram observadas com máximos em 1727 cm^{-1} característico de C=O oriundo do precursor MMA. Bandas com picos em aproximadamente 1454 cm^{-1} referentes a grupos C-C foram observadas, podendo indicar certo grau polimerização do MMA ou do MPTS, visto que picos em 1639 cm^{-1} de deformação axial de grupos C=C-H ainda podem ser vistos ainda que em pequena intensidade. Para o híbrido correspondente à **rota 1**, a intensidade do pico relacionado a ligação C-C apresenta-se um pouco maior que as **rotas 2 e 3**, indicando melhor polimerização. Isso pode indicar que em termos de grau de polimerização a **rota 1** é a melhor.

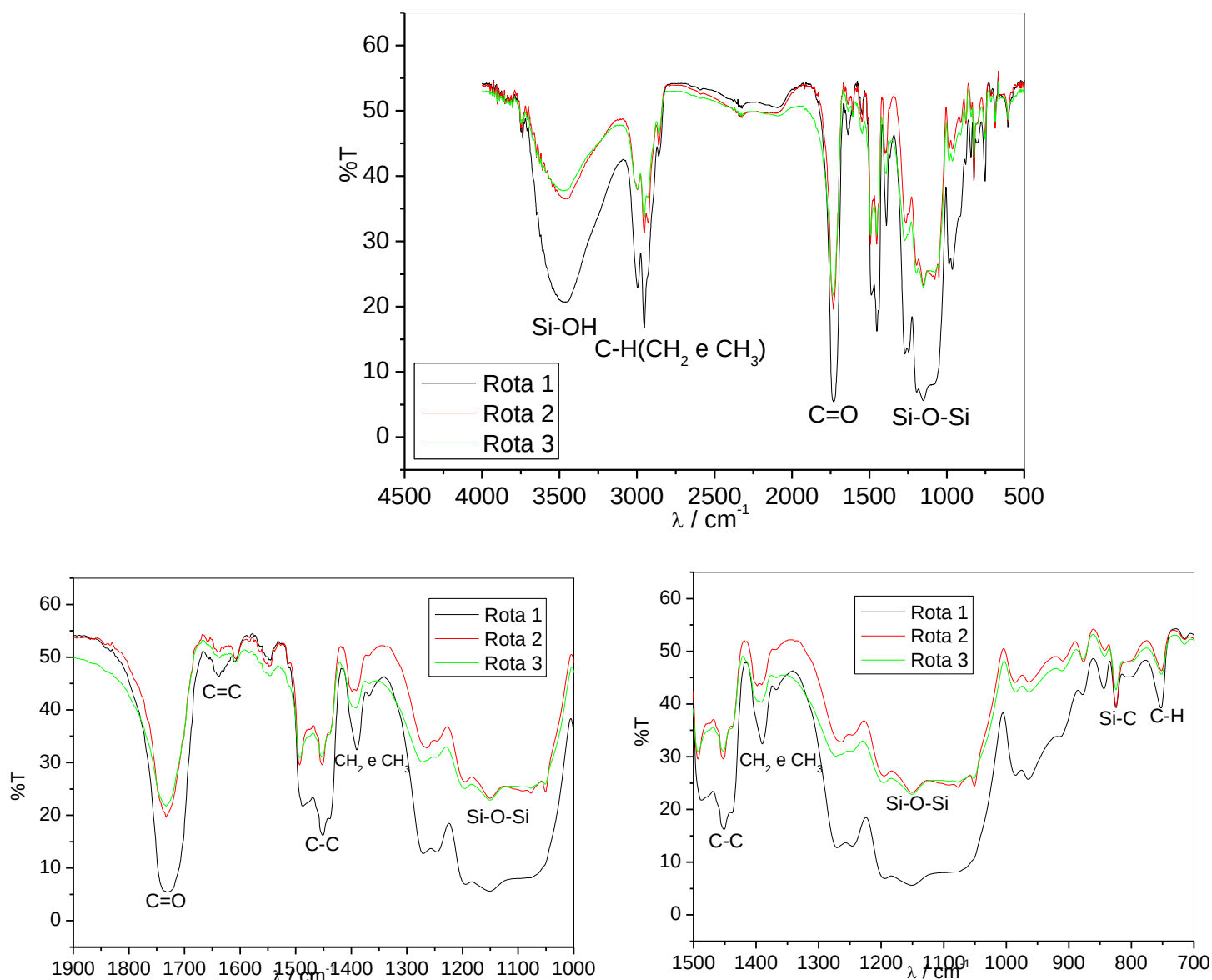


Figura 5.2.9 - Espectros na região do infravermelho, FTIR, para os filmes correspondentes aos híbridos preparados pelas **rotas (1, 2, 3)** na forma sólida (pó) sem o substrato (free standing films).

d) Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN, ^{29}Si)

A **Figura 5.2.10** mostra os espectros de RMN (^{29}Si) das amostras híbridas (free standing films) preparadas pelas **rotas 1, 2 e 3**. A principal diferença está relacionada ao meio ácido hidrolítico utilizado em HCl, ou ácido acético, ou HNO_3 , respectivamente. As curvas usadas nos ajustes foram gaussianas, e a quantificação foi realizada pela integração das áreas. Os espectros apresentaram seis sinais de ressonância à aproximadamente -49, -58, -66, -92, -101, -110 ppm, os quais correspondem às espécies T^1 , T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , respectivamente. A

notação Q^J ($J \leq 4$) é usada para representar o número de conexões que cada átomo de silício faz em ponte através de um oxigênio com um silício vizinho. A notação T^J é utilizada ($J \leq 3$) para silanos contendo um único grupo não hidrolisado (ligação Si-C). A representação genérica dessas espécies é mostrada na **Figura 5.2.11**. Como se observa nos espectros não houve mudança de deslocamento químico entre o espectro de uma amostra e outra, no entanto, as quantidades relativas de T^J e Q^J se alteram. Isso pode significar que a natureza do ácido utilizado na hidrólise tem bastante influência no grau de policondensação dos silanos, e talvez auxilie na polimerização do MMA. O grau de policondensação ($\%C_D$) foi calculado pelas razões de cada T^J e Q^J estimado das análises dos espectros, por meio da expressão utilizada por alguns autores nos últimos anos [48, 49, 51]. Os valores obtidos para as amostras híbridas (**rota 1, rota 2, rota 3**) foram 73%, 81% e 74%, respectivamente. O aumento no grau de condensação pode ser devido principalmente à razão T^3/T^2 , sugerindo que ocorre policondensação entre o TEOS e o MPTS. Isso indica que a rota 2 em termos de grau de policondensação parece ser melhor.

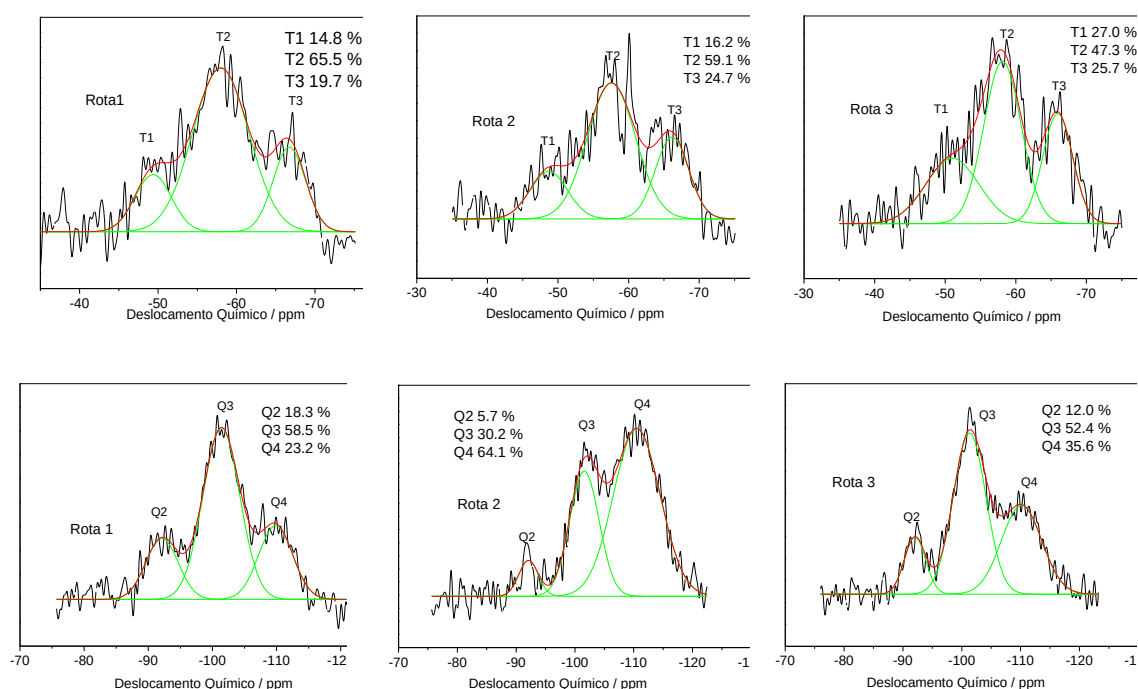


Figura 5.2.10 – Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras híbridas correspondentes às rotas 1, 2, 3.

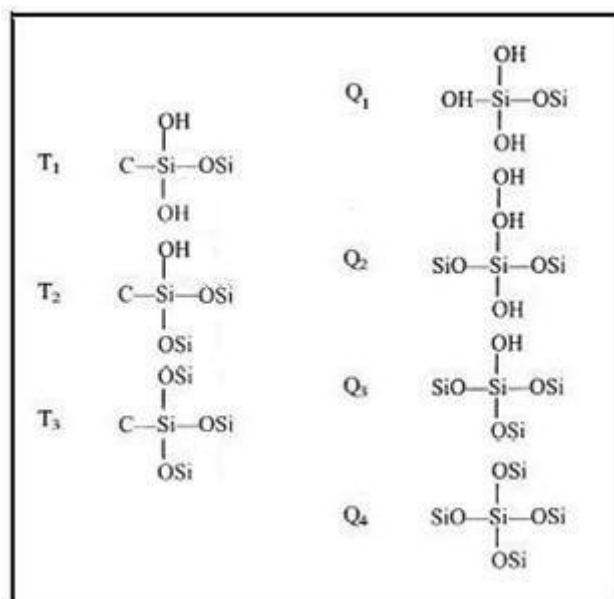


Figura 5.2.11 – Representação genérica das estruturas correspondentes aos diferentes grupos T^J e Q^J [105].

c) Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN, ¹³C)

A **Tabela 5.2.3** mostra os deslocamentos químicos obtidos dos espectros de RMN de ¹³C das amostras híbridas correspondentes as **rotas 1, 2 e 3**. A polimerização dos grupos metacrilato pode ser confirmada pelo desaparecimento do pico dos átomos de carbono vinílicos (C_a) e (C_b), e o aparecimento de um pico de carbono quaternário (C_{b'}), grupos alifáticos -CH₂- (C_{a'}) e ao deslocamento do pico correspondente à ligação C=O de 168 (C_c) para 176 ppm (C_{c'}) devido à perda na conjugação dos grupos C=C como apresentado na **Figura 5.2.12**.

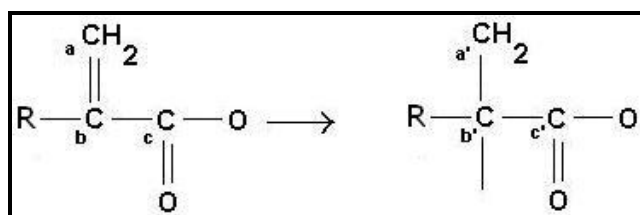


Figura 5.2.12 – Representação das posições do carbono (C) para a o grupo metacrilato não polimerizado e polimerizado.

Além do alto grau de policondensação dos silanos obtido para as amostras híbridas (acima de 70%), a fase orgânica representada basicamente pelos grupos metacrilato polimerizados do MPTS evidencia certo grau de polimerização pela ausência do sinal a 125

ppm, que é relacionado a ligação C=C, e a presença dos sinais ($C_{b'}$), ($C_{c'}$) e ($C_{a'}$), que correspondem ao carbono quaternário, ao pico a 176 ppm referente aos grupos C=O ligados ao carbono alifático e aos grupos alifáticos CH₂ a 45 ppm [86]. A ausência de sinais a 125 ppm (a) e 137 ppm (b) associados com o átomo de carbono vinílico (C=C) e o não aparecimento do sinal correspondente a (c) evidenciam a ausência de estruturas de grupos não polimerizados.

Tabela 5.2.3 – Atribuições e os deslocamentos químicos obtidos para as rotas investigadas [105].

Deslocamento Químico(ppm)	Atribuição do Carbono
179	OC=O PMMA
130	Talvez insaturações
67	OCH ₂
53	CH ₂
51	SiOCH ₃ , OCH ₃
45	CC ₄
20-11	CH ₃

Pelas análises de ressonância a rota 2 apresentou maior grau de policondensação.

5.2.1.2 Caracterização Eletroquímica

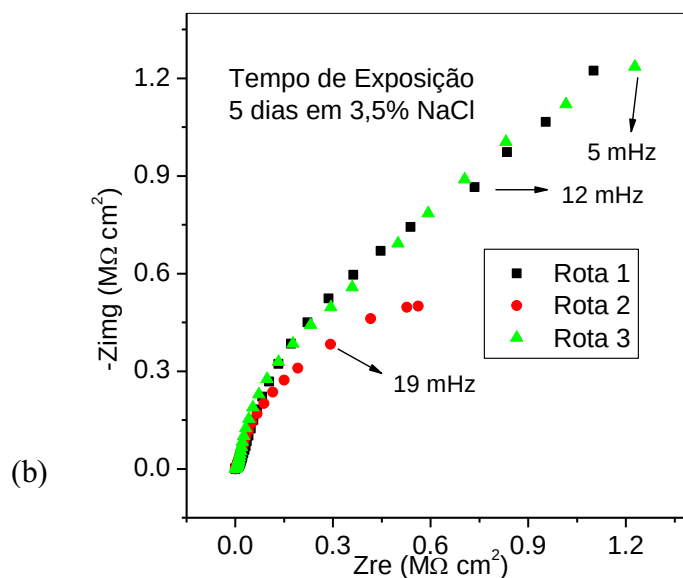
Medidas de EIS após 5 dias no eletrólito estão representados pelos gráficos no plano complexo (**Figura 5.2.13a**) das amostras híbridas depositadas seguindo a preparação pelas diferentes rotas. Os resultados revelam que as **rotas 1 e 3** possuem impedância real maior quando comparados com a **rota 2**, evidenciando melhor eficiência de proteção contra a corrosão na liga. Um comportamento eletroquímico bastante semelhante pode ser notado (**Figura 5.2.13a**) entre as **rotas 1 e 3**, onde não se observam pontos dispersos, nem aglomeração de valores de módulo de impedância em baixas frequências (LF), o que indica estabilidade do revestimento em relação a deterioração durante esse tempo de imersão. Já o diagrama de impedância para o filme obtido pela **rota 2** mostrou menor valor de impedância quando comparado aos obtidos pelas **rotas 1 e 3**.

Os gráficos de Bode módulo e ângulo de fase em função da frequência são mostrados na **Figura 5.2. 13b e c**. Ambos os gráficos mostram claramente a presença de pelo menos duas constantes de tempo bem definidas: uma em alta frequência (HF) que está associada ao

filme híbrido e outra em média frequência (MF) para as rotas 1 e 3. Para a rota 2 os gráficos sugerem três constantes de tempo, sendo uma constante de tempo bem definida em HF, uma em MF pouco definida, e outra em LF com alguns pontos dispersos.

Verifica-se que tanto em HF como em LF, o módulo da impedância (**Figura 5.2.13b**) possui aproximadamente a mesma ordem de grandeza para as rotas 1, 2 e 3. No gráfico bode-fase pode ser notado que em o ângulo de fase em HF para a rota 1 é superior às rotas 2 e 3 com um valor em torno de 75° , no entanto, quando se observa em MF o ângulo de fase para a rota 1 é inferior às demais rotas com um valor de 70° . Isso indica que o filme produzido em meio de HCl e curado 100°C para esse intervalo de imersão de 5 dias parece ser mais protetor em HF que os demais. Porém, em MF passa a ser menos protetor. Isso poderia sugerir que o híbrido formado por hidrólise com HCl pode estar carregando um pouco de cloreto consigo, e que em MF as características protetoras do filme tenham desempenho inferior. Assim a ligeira diferença entre a hidrólise com ácido clorídrico e nítrico ficaria por conta da força ácida ou catálise ácida de ambos os ácidos. Por outro lado, o filme preparado pela **rota 2** teve menor desempenho, fato que pode ser relacionado à baixa eficiência de hidrólise na formação de grupos silanós por ser um ácido acético mais fraco.

(a)



(b)

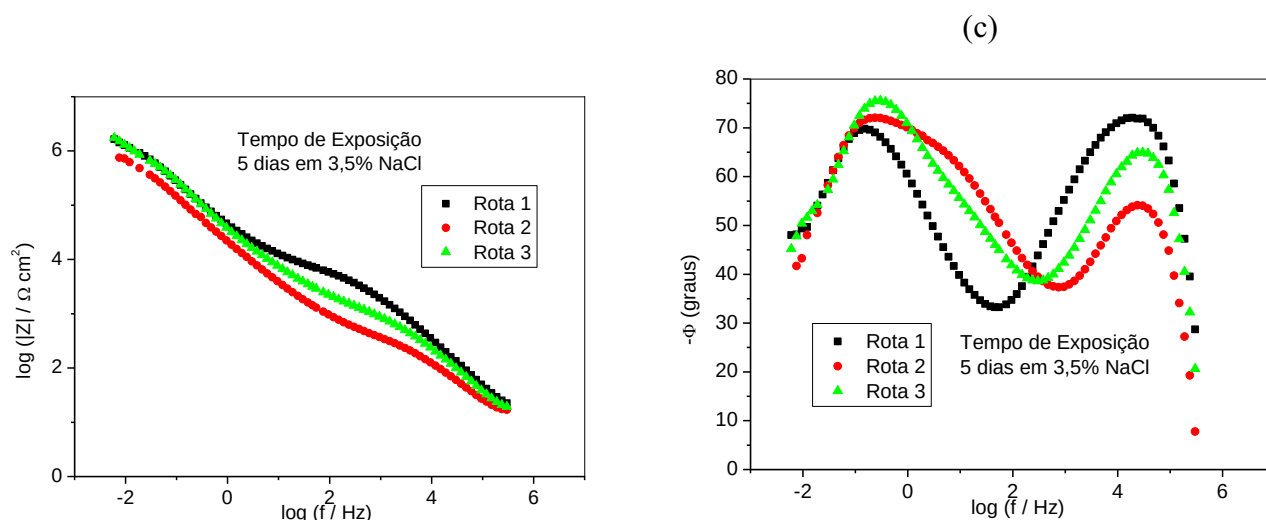
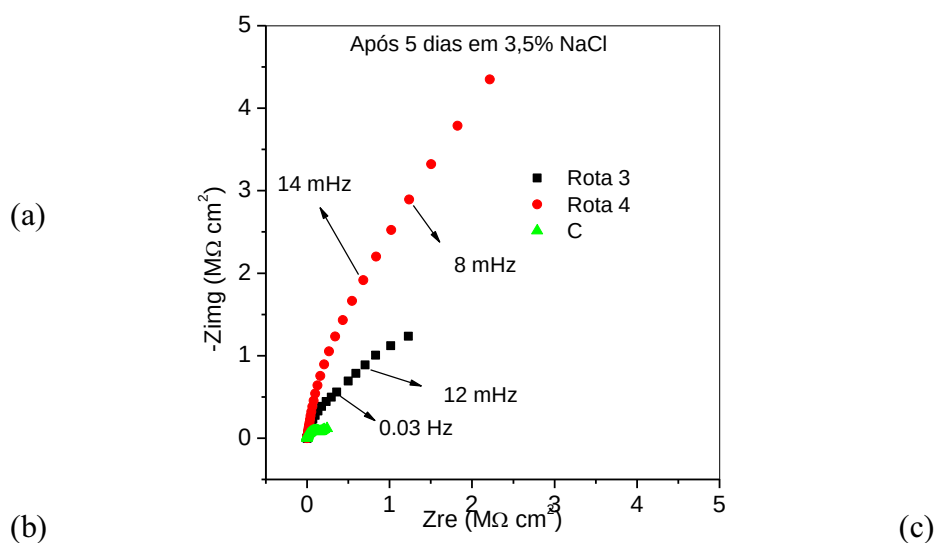


Figura 5.2.13 - Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) das amostras híbridas referentes as rotas 1, 2, 3.

5.2.2 Efeito da Adição de Ce (IV)

Foi observado na região de frequência analisada que a impedância real (**Figura 5.2.14a**) da amostra híbrida correspondente a **rota 4**, a qual foi dopada com Ce (IV) é superior a amostra referente a **rota 3** e a amostra sem revestimento (**C**). Isso significa melhor proteção contra a corrosão. Esse fato pode estar relacionado, como menciona a literatura [51, 67, 102], com relação ao efeito de Ce^{+4} que permite auto-reparação do revestimento a partir de certas concentrações de cério, conhecido como self-healing, como também permite aumentar o crosslink e o grau de polimerização dos filmes híbridos.



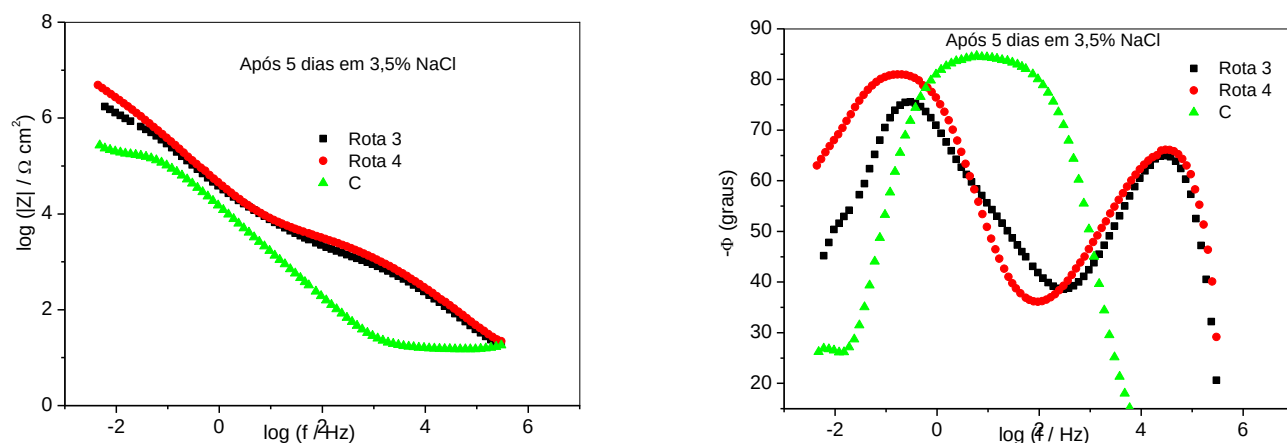


Figura 5.2.14 - Gráficos de Nyquist (a), Bode-módulo (b), Bode-fase (c) das amostras híbridas referentes às **rotas 3 e 4**, e amostra sem revestimento (**C**) após 5 dias de imersão no eletrólito.

No gráfico Bode-fase **Figura 5.2.14c** pode ser notado que em HF a resposta eletroquímica é muito semelhante com ângulos de fase em torno de 60° , no entanto, o ângulo de fase em MFe LF é maior para a **rota 4**, isso sugere melhor efeito barreira para essa rota após 5 dias de imersão na solução de cloreto.

5.2.3 - Efeito do Tempo de Exposição

A **Figura 5.2.15 (a, b, c)** apresenta os espectros de impedância mostrando o efeito do tempo de exposição em 3,5% NaCl da amostra referente a **rota 4**. Foi observado que após 12 dias o revestimento já se encontra bastante deteriorado. Isso pode ser constatado pela diminuição da impedância real (**Figura 5.2.15a**), do módulo da impedância em altas frequências (**Figura 5.2.15b**), e pela diminuição do ângulo de fase que praticamente desaparece especialmente para 19 a 26 dias de imersão (**Figura 5.2.15c**).

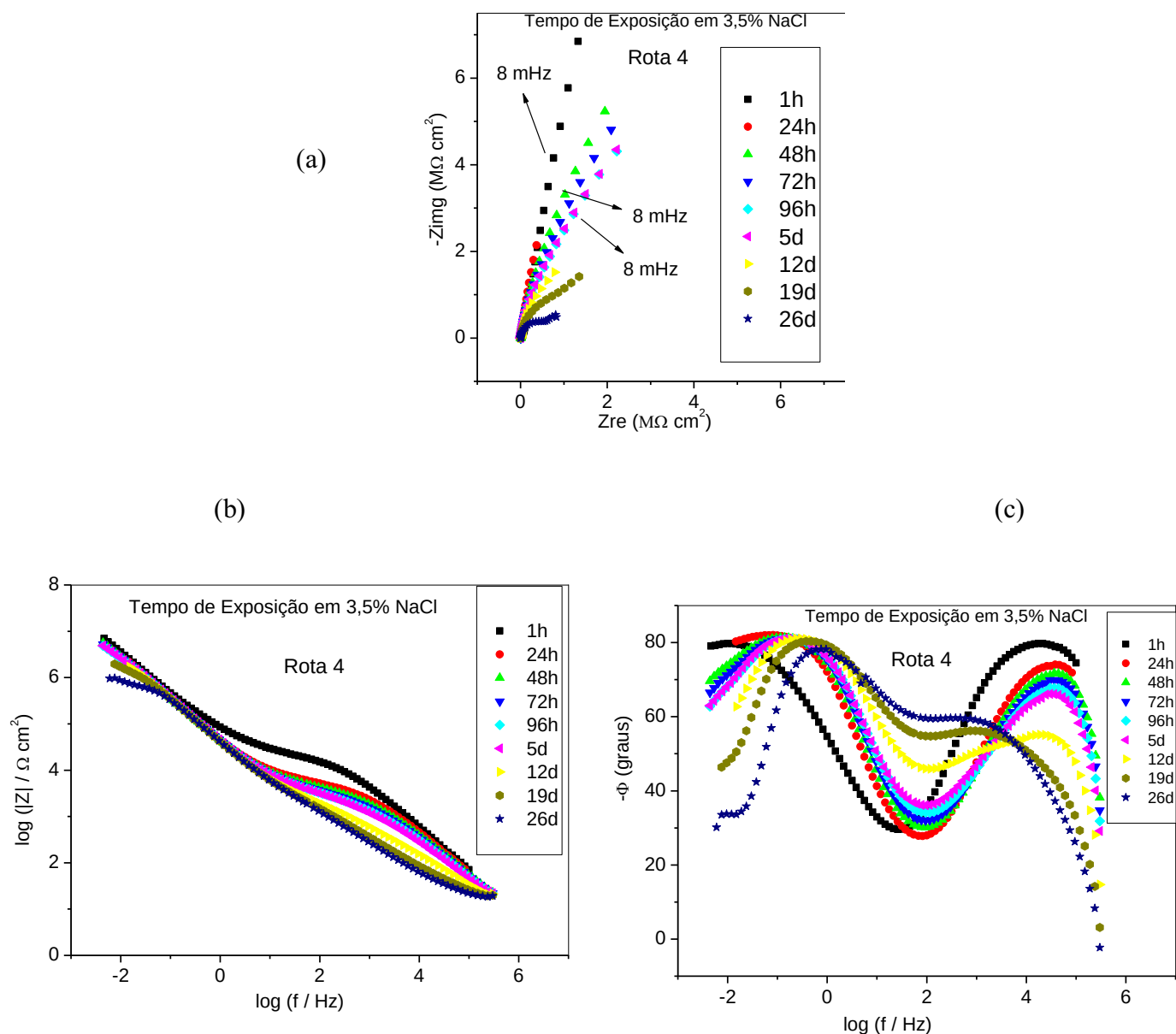


Figura 5.2.15 – Gráficos Nyquist (a), Bode (b), Bode-fase (c) da amostra híbrida referente a **rota 4** após 26 dias de imersão em 3,5% NaCl.

A **Figura 5.2.16 (a, b)** mostra as micrografias SEM da amostra híbrida correspondente à **rota 4** após 5 dias (**Figura 5.2.16a**) e 47 dias (**Figura 5.2.16b**) de medidas de impedância em solução 3,5% NaCl. Pelas imagens não se observa aparentemente nenhuma alteração superficial devida à permeação de água ou penetração de espécies agressivas até 5 dias, porém, pelos resultados de EIS após 26 dias, a amostra se encontra com início de rachaduras, talvez provenientes do envelhecimento do próprio filme ou pela entrada de água ou pelo ataque do cloreto que facilitou a quebra do revestimento ainda na solução ou no ato de

secagem para ir para o microscópio eletrônico de varredura. Como consequência dessa penetração e difusão e/ou secagem aparecem sinais de corrosão.

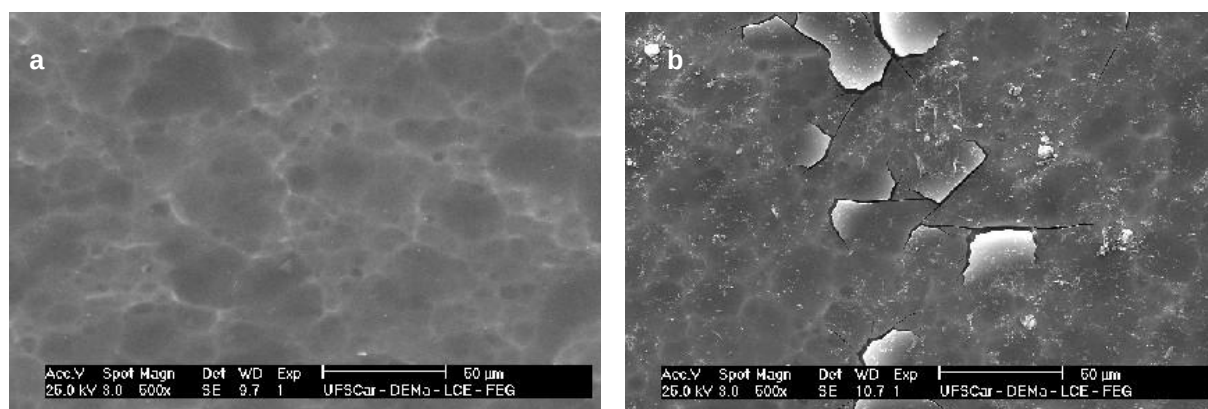


Figura 5.2.16 - Micrografias SEM obtidas após 5 dias (a) e após 47 dias de medidas de impedância em 3,5% NaCl da amostra híbrida correspondente à **rota 4**.

5.2.4 – Rugosidade da Superfície e Análise Elementar / Espessura dos Revestimentos

A **Tabela 5.2.4** e a **Figura 5.2.17** mostram, respectivamente, os dados obtidos de rugosidade e espessura, e as imagens de superfície dos revestimentos híbridos correspondentes às **rotas 1, 2, 3, e 4**.

Tabela 5.2.4 – Dados de rugosidade e espessura obtidos para os revestimentos híbridos correspondentes às **rotas 1, 2, 3, e 4**.

Amostra	Rugosidade média do Revestimento/ μm	Espessura do Revestimento/ μm
Rota 1	1,9	8
Rota 2	2,1	5
Rota 3	1,5	9
Rota 4	0,12	2

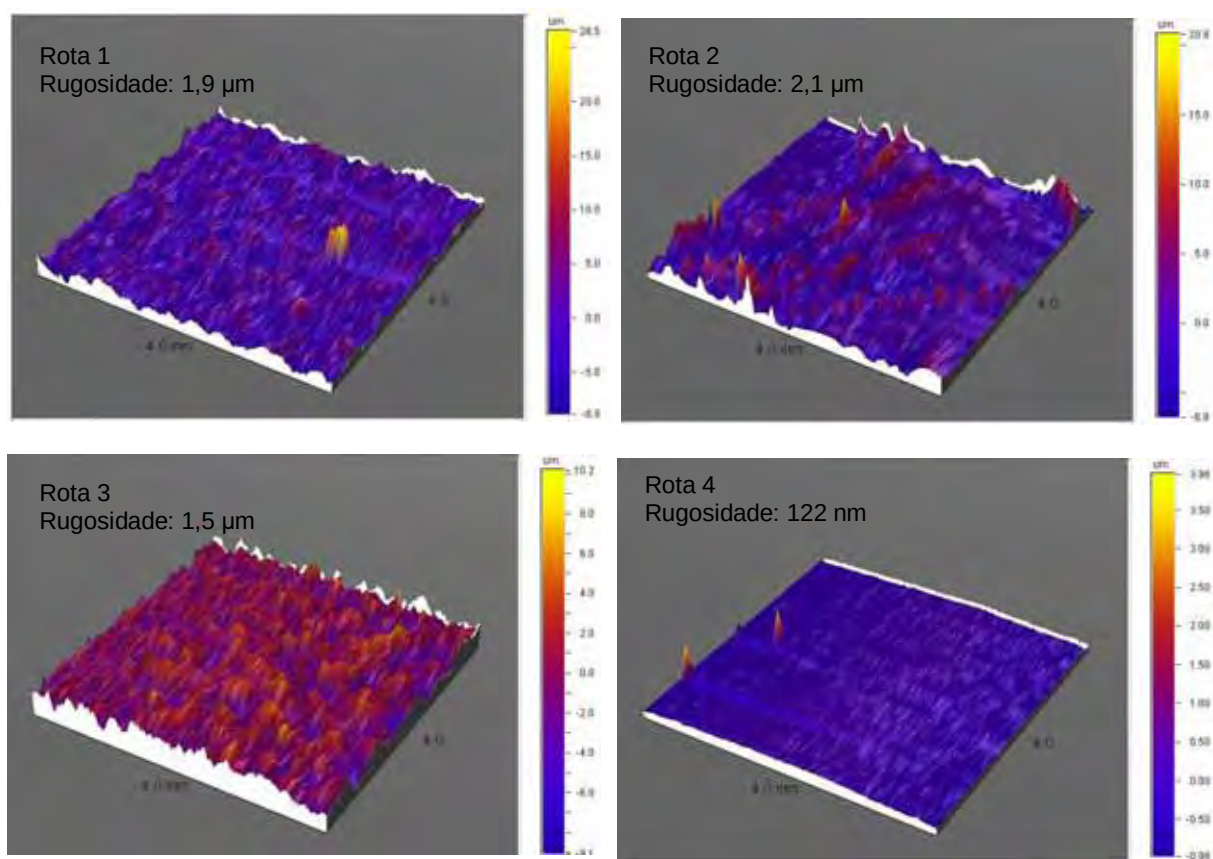


Figura 5.2.17 – Imagens de superfície 3D dos revestimentos híbridos correspondentes às rotas 1, 2, 3, e 4.

Observou-se que a rugosidade média das superfícies, a espessura e a composição elementar dos revestimentos híbridos são extremamente dependentes da **rota** de preparação. Para as três primeiras rotas, tanto a rugosidade como as espessuras forneceram valores na ordem de micrometros (μm). A **rota 3** com uma rugosidade de 1,5 μm, foi menor do que a rugosidade das **rotas 1** (1,9 μm) e **a rota 2** (2,1 μm). Uma espessura ligeiramente maior foi obtida para a **rota 3** (9 μm). Em contrapartida para a **rota 4**, que contém Ce^{4+} na rota de preparação, o filme obtido adquiriu uma rugosidade de 122 nm e espessura de 1,8 μm. Esse resultado indica um filme menos rugoso, e mais fino, que provavelmente pode ser mais compacto como consequência da adição de cério, que tem se mostrado um íon capaz de alisar e diminuir a espessura de filmes deixando-os mais compactos.

A **Figura 5.2.18** mostra os perfis quantitativos de distribuição dos elementos em profundidade da superfície para o interior dos revestimentos híbridos correspondentes às rotas investigadas.

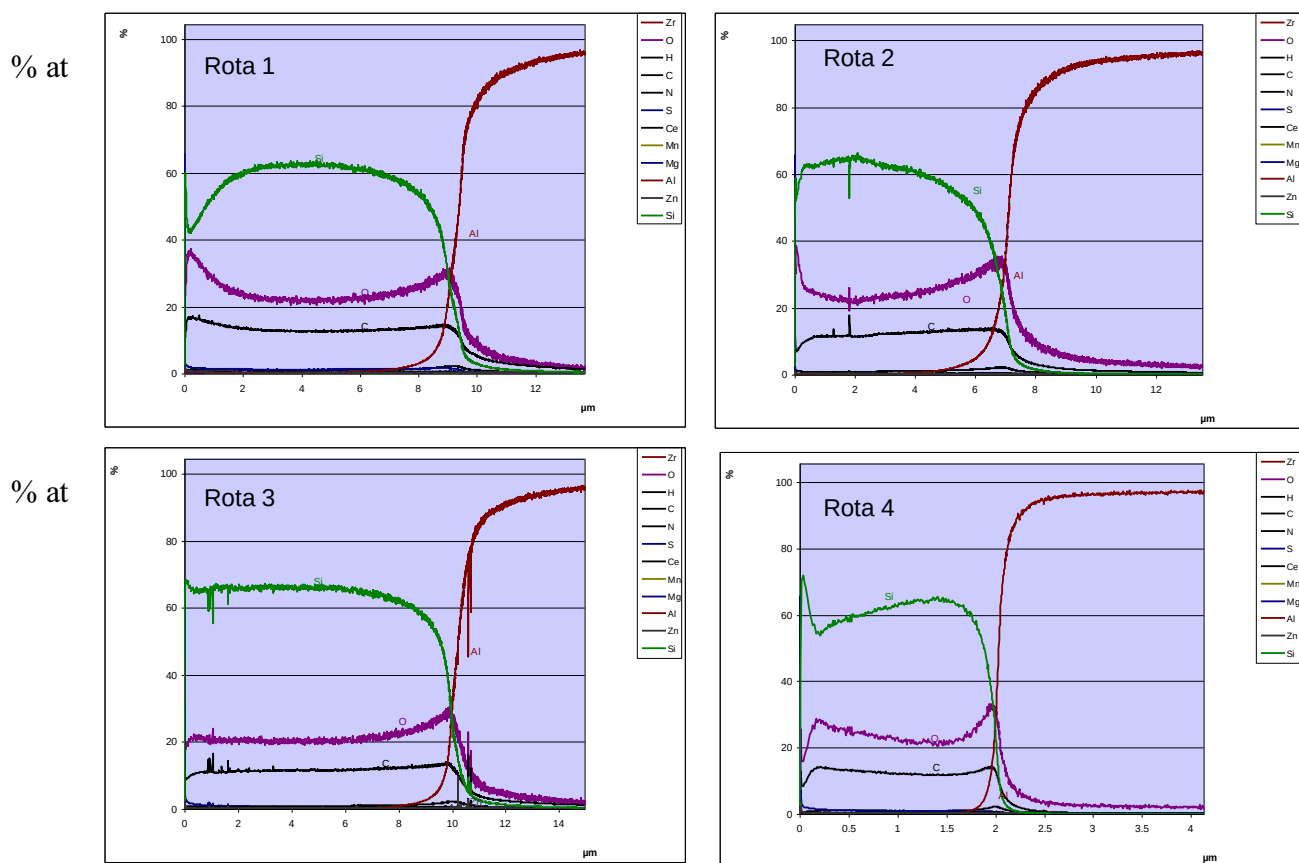


Figura 5.2.18 – Perfis GDOES quantitativo da distribuição dos elementos a partir da superfície para o substrato nos revestimentos híbridos correspondentes às **rotas 1, 2, 3, e 4**.

Os resultados de análise elementar dos revestimentos híbridos demonstraram que o elemento silício (Si) se distribui com maior concentração na superfície do revestimento diminuindo até frações de micrômetro, em seguida aumenta e se mantém constante ao redor de 60 at.% nas 4 rotas de preparação, sendo proveniente da parte inorgânica (TEOS/MPTS) da síntese. Somente para a rota 3 não se observa exatamente esse comportamento no topo do revestimento. O Si diminui a partir de diferentes profundidades dependentes da rota de preparação (**rota 1:** 6-10 μm; **rota 2:** 4-8 μm; **rota 3:** 8-11 μm; **rota 4:** 1,5-2,2 μm) e alcança um mínimo já dentro da superfície metálica. Uma concentração de 10% de C, e 20% de O foram obtidas numa profundidade intermediária do revestimento até uma profundidade em que a concentração de Al começa aumentar, e a concentração de C diminuir. A concentração de oxigênio cresce no topo do revestimento à medida que a concentração de Si decresce e depois decresce à medida que a de Si cresce, se estabiliza na região intermediária e volta a crescer quando começa crescer a de Al e continua crescendo até a interface metálica devido à

soma com o oxigênio do óxido de alumínio na superfície da liga. A concentração de C aumenta nas primeiras frações de micrometro no topo do revestimento e depois se mantém mais ou menos constante até começar crescer o alumínio, diminuindo para valores próximos de zero na interface revestimento/liga. As concentrações desses elementos dentro do revestimento seguem a ordem: $Si > O > C$, sugerindo que boa parte da MMA pode não estar incorporado ao filme e se perdeu durante o processo de preparação. Outro dado interessante é a espessura compreendida entre o aparecimento do Al e desaparecimento do Si, que mostra a mesma tendência da rugosidade superficial do revestimento: **rota 1 ~ rota 2 > rota 3 >> rota 4**. Verifica-se também que a técnica de GDOES é bastante útil e rápida para se ter uma distribuição dos elementos dentro do revestimento e mesmo na interface do lado da liga metálica.

5.2.5 - Conclusões Parciais

A hidrólise e a reação de condensação dos sóis híbridos foram realizadas de forma eficiente, pois se obteve a formação das redes de silício, apesar de praticamente não se ter grande diferença nos híbridos hidrolisados pelos diferentes ácidos, sendo a maior diferença associada à temperatura de cura e a força do ácido.

Os híbridos sintetizados e depositados na liga AA6063T5 com tratamento térmico de 200 °C não oferecem bom desempenho de proteção, uma vez que o material trinca ou queima.

A síntese do revestimento híbrido orgânico-inorgânico utilizando a hidrólise ácida em HNO_3 ou HCl depositado na liga AA6063T5 possui melhor efeito barreira e melhor proteção contra a corrosão que a via ácido acético. Apesar disso, o híbrido sintetizado em meio de hidrólise em ácido acético ou HCl apresenta maior grau de policondensação ou polimerização. Por essa razão é muito difícil distinguir diferenças entre as hidrólises em ácido clorídrico e ácido nítrico, os dois procedimentos levaram a resultados muito semelhantes no presente trabalho, quando todas as demais condições são mantidas constantes.

O revestimento híbrido dopado com cério melhora ainda mais suas propriedades barreiras e de proteção à corrosão, produz um revestimento mais fino e mais liso, provavelmente, mais compacto.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou ser possível adaptar um banho desenvolvido no nosso laboratório para tratamento de superfície de ligas da série 1000 para as ligas da série 6000 apenas adequando temperatura e tempo, abrindo perspectiva para fazer o mesmo tratamento de superfície para quaisquer outras séries de ligas de alumínio. Esse procedimento químico é bastante simples, resultando em superfície com boa aparência e aparência uniforme, e cria rugosidade superficial da ordem de alguns micrometros, que pode permitir boa ancoragem de tintas e vernizes.

O estado da superfície da liga depende do tratamento aplicado, como demonstrado para a liga AA6063T5. A melhor aparência da superfície foi obtida pelo ataque químico com a solução salina-alcalina desenvolvida no nosso laboratório.

O maior valor de potencial de corrosão obtido para a superfície tratada quimicamente mostra uma vantagem para esse tipo de preparação de superfície.

Propriedades como dureza, e módulo de impedância para tempos longos de imersão em cloreto, demonstraram melhor desempenho usando esse tratamento. O módulo de impedância aumentou com tempo de imersão para a amostra tratada quimicamente.

O tratamento químico pode ser uma vantagem alternativa ao processo mecânico (jateamento) comumente utilizado em algumas indústrias. O tratamento químico também possibilita aplicação do processo de selagem industrial.

A hidrólise e a reação de condensação dos sóis híbridos foram realizadas de forma eficiente, pois se obteve a formação das redes de silício.

Não ocorreu grande diferença nos híbridos hidrolisados pelos diferentes ácidos, a maior diferença foi associada à temperatura de cura e a força do ácido.

Os híbridos sintetizados e depositados na liga AA6063T5 com tratamento térmico de 200 °C trincaram ou queimaram não oferecendo proteção à superfície.

A síntese do revestimento híbrido orgânico-inorgânico utilizando a hidrólise ácida em HNO₃ ou HCl possui melhor efeito barreira e melhor proteção contra a corrosão da liga AA 6063. Apesar disso, o híbrido sintetizado em meio de hidrólise em ácido acético apresenta maior grau de policondensação ou polimerização. É muito difícil distinguir diferenças entre as hidrólises em ácido clorídrico e ácido nítrico, os dois procedimentos levaram a resultados muito semelhantes

O revestimento híbrido dopado com cério melhora ainda mais as propriedades de efeito barreira e de proteção à corrosão, produz um revestimento mais fino e mais liso.

7. PERSPECTIVAS DE PESQUISA FUTURA

- ❖ Aperfeiçoar as atuais **rotas 1, 3 e 4** de síntese buscando a obtenção de maior contribuição de PMMA na estrutura final do material híbrido (fazendo o procedimento de obtenção do sol em recipiente fechado e sob fluxo);
- ❖ Investigar a resistência contra corrosão dos revestimentos híbridos expostos a meios agressivos distintos variando a temperatura e o pH do meio;
- ❖ Realizar estudo estrutural sistemático sobre as amostras dopadas com Ce IV; e
- ❖ Avaliar a proteção contra a corrosão oferecida por estes revestimentos;
- ❖ Estudar sistematicamente a inserção de íons Ce IV em diferentes concentrações e em outros estágios da síntese;
- ❖ Analisar o efeito de íons Ce III e suas misturas com Ce IV, ou outras espécies metálicas como dopantes.
- ❖ Realizar testes de abrasão desse revestimento híbridos.
- ❖ Comparar o efeito de cura e tratamento térmico utilizando luz ultravioleta.

REFERÊNCIAS

- 1 SMITH, W. **Structure and properties of engineering alloys**. New York: McGraw-Hill, 1993.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Fundamentos e aplicações do alumínio**. São Paulo, 2007.
- 3 VARGEL, C. **Corrosion aluminium**. Paris: Elsevier, 2004.
- 4 MROWKA-NOVOTINIK, G. Analysis of intermetallic particles in AlSiMgMn aluminium alloy. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 20, p. 155-158, 2007.
- 5 ELANGO VAN, K.; BALASUBRAMANIAN, V. Influences of post-weld heat treatment on tensile properties of friction stir-welded AA6061 aluminium alloy joints. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1168-1177, 2008.
- 6 WARMUZEK, M.; MROWKA-NOVOTINIK, G.; SIENIAWSKI, J. Influence of the heat treatment on the precipitation of intermetallic phases in commercial AlMnFeSi alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 157-158, p. 624-632, 2004.
- 7 CRITCHLOW, G. W.; BREWIS, D. M. Review of surface pretreatments for aluminium alloys. **Journal Adhesion and Adhesives**, v. 6, p. 255-275, 1996.
- 8 WERNICK, S.; PINNER, R.; SHESABY, P. G. **The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys**. Teddington: Finishing Publications, 1987.
- 9 OLDFIELD, J. W. Crevice corrosion of stainless in seawater. **Bulletin Electrochemistry**, v. 3, n. 6, p. 597-604, 1987.
- 10 WERNER, H.; WEILAND, M. Zum einfluss der oberflächenbearbeitung und der chemischen zusammensetzung auf die korrosion von dental-amalgamen. **Materials and Corrosion**, v. 41, n. 5, p. 210, 1990.
- 11 CAICEDO-MARTINEZ, C. E.; KOROLEVA, E. V.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; HOELLRIGL, G.; CAMPBELL, C.; McALPINE, E. Influence of impurities in aluminium on surface treatment. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2611, 2002.
- 12 ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; MARCOS, M.; SÁNCHEZ-AMAYA, J. M. Influence of the degree of polishing of alloy AA 5083 on its behaviour against localised alkaline corrosion. **Corrosion Science**, v. 46, p.1909-1920, 2004.
- 13 ARMSTRONG, R. D.; BRAHAM, V. J. The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1463-1471, 1996.

- 14 MALACHESKY, P. Aluminium. In: THE ENCYCLOPEDIA of the electrochemistry of elements. New York: Marcel Dekker, v. 13, 1976.
- 15 HONSHI, K.; WEN-TA, T. Effects of alumina and hydrogen peroxide on the chemical-mechanical polishing of aluminum in phosphoric acid base slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 69, p. 53-61, 2001.
- 16 SALOMÃO, T. D. **Tratamento químico de superfície de ligas à base de alumínio em soluções alcalinas**. 2005. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 17 ASO, H.; NISHIO, K.; NAKAO, M.; TAMAMURA, T.; MASUDA, H. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using Pretextured Al. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. B152-B156, 2001.
- 18 SILVA, R. A.; CAMPOS, V. S.; PASSOS, N.; BERTAZZOLI, R. Anodização de ligas de alumínio: ensaios comparativos das camadas produzidas por diversos processos. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, 50., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1995.
- 19 CREE, A. M.; WEIDMANN, G. W. Effect of anodised coatings on fatigue crack growth rates in na aluminium alloy. **Surface Technologies X**, v. 668, p. 582-593, 1997.
- 20 DOMINGUES, L.; FERNANDES, J. C. S.; BELO, M. C.; FERREIRA, M. G. S.; GUERRA-ROSA, L. Anodising of Al 2024T3 in a modified sulphuric acid/boric acidic for aeronautical application. **Corrosion Science**, v. 45, p. 149-160, 2003.
- 21 EUROPEAN UNION. The European Commission. **Prohibtis the use of lead, mercury, cadmium or hexavalent chromium in materials and components of vehicles put on the market after 1 july 2003**: Directive 2000/53/EC. Hamburg, 2002.
- 22 SNOGAN, F.; BLANC, C.; MAKOWSKI, G.; PEBERE, N. Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 154, p. 94-103, 2002.
- 23 SUAY, J. J.; GIMENEZ, E.; RODRIGUEZ, T.; HABBIB, K.; SAURA, J. J. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. **Corrosion Science**, v. 45, p. 611-624, 2003.
- 24 GONZÁLEZ, J. A.; LÓPEZ, V.; OTERO, E.; BAUTISTA, A.; LIZARBE, R.; BARBA, C.; BALDONEDO, J. L. Overaging of sealed and unselaed aluminium oxide films. **Corrosion Science**, v. 39, n. 6, p. 1109-1118, 1997.
- 25 ZUO, Y.; ZHAO, P.; ZHAO, J. The influences of sealing methods on corrosion behaviour of anodized aluminium alloys in NaCl solutions. **Surface and Coating Technology**, v. 166, p. 237-242, 2003.
- 26 MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M. P.; NORMAND, B.; PAGETTI, J. Eis characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. **Corrosion Science**, v. 47, p. 937-951, 2005.

- 27 VILLA NOVA, R. L. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas de alumínio anodizadas em meio sulfúrico**. 2007. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 28 OLEINIK, S. V.; KUZNETSOV, Y. Y. Corrosion inhibitors in conversion coatings. **Protection of Metals**, v. 43, n. 4, p. 421-428, 2007.
- 29 KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; ADDISON, R.; WALDROP, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, p. 58-66, 2001.
- 30 HANDY, A. S.; BECCARIA, A. M. Chrome-free pretreatment for aluminium composites. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 160-163, 2002.
- 31 DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 312-322, 2001.
- 32 DABALÀ, M.; RAMOUS, E.; MAGRINI, M. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 5, 2004.
- 33 BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v. 238, p. 278-281, 2004.
- 34 BRISTOL COMPANY TECHNOLOGY (USA). P. BHATIA. **Corrosion resistance trivalente chromium phosphated chemical conversion coating**. US 7018486, 27 June 2002, 1 Jan. 2004.
- 35 INC. PAVCO (USA). L. L. DIADADARIO; J. M. MARZANO. **Trivalent chromate conversion coating**. US 7029541, 24 Jan. 2002, 7 Aug. 2003.
- 36 YU, H. C.; CHEN, B. Z.; SHI, X.; SUN, X.; LI, B. Investigation of the trivalent-chrome-coating on 6063 aluminum alloy. **Materials Letters**, v. 62, p. 2828-2831, 2008.
- 37 YU, H. C.; CHEN, B. Z.; SHI, X.; SUN, X.; LI, B. Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on 6063 alloy via urea and thiourea addition. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 720-726, 2008.
- 38 WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.
- 39 INNOCENZI, P.; LEBEAU, B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3821-3831, 2005.
- 40 JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

- 41 CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 47, p. 869-881, 2005.
- 42 BEVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- 43 ROSERO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A.; DURAN, A.; CERÉ, S.; APARICIO, M. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. **Journal Sol-gel Science Technology**, v. 52, p. 31-40, 2009.
- 44 JITIANU, A.; BRITCHI, A.; DELEANU, C.; BADESCU, V.; ZAHARESCU, M. Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 319, p. 263-279, 2003.
- 45 BRINKER, J. C.; SCHERER, G. Hydrolysis and condensation II: silicates. **Sol gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1989. Cap 3.
- 46 SANHUEZA, C. S. S. **Preparação e estudo de filmes finos híbridos sílica-PMMA para proteção contra corrosão em vidros de borossilicato**. 2000. 35 f. Monografia (Bacharelado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 47 GIRARDI, F.; GRAZIOLA, F.; ALDIGHERI, P.; FEDRIZZI, L.; GROSS, S.; DI MAGGIO, R. Inorganic-organic hybrid materials with zirconium oxoclusters as protective coatings on aluminium alloys. **Progress in Organic Coating**, v. 62, p. 376-381, 2008.
- 48 SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2689-2701, 2010.
- 49 SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; MELO, H. G. de; AOKI, I. V.; SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5100-5109, 2010.
- 50 ROSERO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A.; DURAN, A.; APARICIO, M. Effect of cerium-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1283-1291, 2008.
- 51 SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2655-2662, 2009.
- 52 FRANKET, A.; LE PEN, C.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1245-1255, 2003.

- 53 ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide] in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2177-2197, 2003.
- 54 LIU, Y.; SUN, D.; YOU, H.; CHUNG, J. S. Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 246, p. 82-89, 2005.
- 55 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6097-6103, 2006.
- 56 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; FEDEL, M. Integrated electrochemical approach for the investigation of silane pre-treatments for painting copper. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 338-344, 2008.
- 57 JOVANOVIĆ, Z.; BAJAT, J. B.; JANCIC-HEINEMANN, R. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; MISKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: electrochemical characteristics, adhesion and morphology. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 393-399.
- 58 BAJAT, J. B.; MILOSEV, I.; JOVANOVIĆ, Z.; JANCIC-HEINEMANN, R. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; MISKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1060-1069, 2010.
- 59 ARAMAKI, K. Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium (III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1375-1389, 2002.
- 60 PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 384-392, 2003.
- 61 TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 276-284, 2005.
- 62 PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 153-168, 2005.
- 63 TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; YASAKAU, K.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 214-223, 2007.
- 64 MONTEMOR, M. F.; CABRAL, A. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel pretreated with bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2875-2885, 2006.

- 65 MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6976-6987, 2007.
- 66 MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7486-7495, 2007.
- 67 MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; LAMAKA, S. V.; YASAKAU, K.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S. The synergistic combination of bis-silane and CeO₂.ZrO₂ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5313-5922, 2008.
- 68 MONTEMOR, M. F.; PINTO, R.; FERREIRA, M. G. S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5179-5189, 2009.
- 69 ZHANG, W.; LI, J. Q.; WU, Y. S.; XU, J. T.; CHEN, K. Corrosion resistance of conversion film formed on aluminium alloy using cerium salt surface treatment. **Surface Engineering**, v. 18, n. 3, p. 224-227, 2002.
- 70 SUSAC, D.; SUN, X.; MITCHELL, K. A. R. Adsorption of BTSE and organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 40-50, 2003.
- 71 SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G. de; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behaviour of carbon steel protected with single and by-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 2850-2858, 2008.
- 72 PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G. de. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1238-1250, 2009.
- 73 JOSHUA DU, Y.; DAMRON, M.; TANG, G.; ZHENG, H.; CHU, C. J.; OSBORNE, J. H. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 226-232, 2001.
- 74 ONO, S.; TSUGE, H.; NISHI, Y. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 147-153, 2004.
- 75 LIU, Y. L.; HSU, C. Y.; HSU, K. Y. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. **Polymer**, v. 46, p. 1851-1856, 2005.
- 76 ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUD, A.; RAHIMI, A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 286-291, 2005.

- 77 WANG, H.; AKID, R. A room temperature cured sol-gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-t3 alloys. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4491-4503, 2007.
- 78 ROSERO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A.; CASTRO, Y.; APARICIO, M.; DURAN, A. Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic-inorganic sol-gel coatings produced from sols with controlled polymerisation. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1897-1903, 2009.
- 79 PELLICE, S. A.; WILLIAMS, R. J. J.; SOBRADOS, I.; CASTRO, Y.; APARICIO, M.; DURAN, A. Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol-gel coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 3318-3325, 2006.
- 80 OLIVEIRA, M. A. S.; MORAES, J. J.; FAEZ, R. Impedance studies of poly(methylmethacrylate)-co-acrylic acid) doped polyaniline films on aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 348-356, 2009.
- 81 ZANDI, B. N.; MAHDAVIAN, M. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1677-1681, 2009.
- 82 CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- 83 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: Wiley, 1970.
- 84 WISCHNITZER, S. **Introduction to electron-microscopy**. New York: Pergamon Press, 1981.
- 85 BOCKRIS, J. O. et al. **Modern electrochemistry: fundamentals of electrochemistry**. New York : Plenum Press, 1973.
- 86 TADANAGA, K.; ELLIS, B.; SEDDON, A. B. Near-and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosil films for photonics from tetramethoxysilane and trimethoxysilylpropylmethacrylate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, n. 1-3, p. 687-690, 2000.
- 87 MANSFELD, F.; CHEN, Y. C.; SHIH, H. Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements. **Journal Electrochemical Society**, v. 135, p. 906-907, 1988.
- 88 CABOT, P. L.; MOREIRA, A. H.; GARRIDO, J. A.; BENEDETTI, A. V.; PÉREZ, E. Electrochemical corrosion and microstructure of structural Al-Zn-Mg alloys. **Current Topics in Electrochemistry**, v. 03, p. 1-18, 1994.
- 89 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminium. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1743-1767, 1999.
- 90 KNUDSEN, O. O.; TANEM, B. S.; BJORGUM, A.; MARDALLEN, J.; HALLENSVET, M. Anodising as pre-treatment before organic coating of extruded and cast aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2081-2095, 2004.

- 91 REIS, F. M.; MELO, H. G. de; COSTA, I. Eis investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1780-1788, 2006.
- 92 TOTIK, Y.; SADELER, R.; KAYMAZ, I.; GAVGALI, M. The effect of homogenisation treatment on cold deformations of AA2024 and AA6063 alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 147, p. 60-64, 2004.
- 93 TEIXEIRA, D. G.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical investigation of the surface finishing of as-received, etched and mechanically polished AA6063T5 aluminium alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, submitted in 05/2010 and submission being processed.
- 94 FLIS, J.; KOWALCZYK, K. Efect of sulfate anions on tunneling etching of aluminium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 501-507 , 1995.
- 95 HURTADO, M. R. F.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical studies with copper-based alloys – open-circuit potential oscillations in alkaline media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1567-1571, 1993.
- 96 GAVGALI, M.; TOTIK, Y.; SADELER, R. The effects of artificial aging on wear properties of AA 6063 alloy. **Materials Leters**, v. 57, p. 3713-3721, 2003.
- 97 THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; ZHOU, X.; SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H.; SMITH, C. F. E. Improving the performance of aerospace alloys. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, v. 75, p. 372-379, 2003.
- 98 GOEMINNE, G.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Eis study of the influence of aluminium etching on the growth of chromium phosphate conversion layers. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 1829-1838, 1998.
- 99 BLANC, C.; LAVELLE, B.; MANKOWSKI, G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, p. 495-510, 1997.
- 100 MOL, J. M. C.; VAN DE LANGKRUIS, J.; DE WIT, J. H. W.; VAN DER ZWAAG, S. An integrated study on the effect of pre- and post-extrusion heat treatments and surface treatment on the filiform corrosion properties of an aluminium extrusion alloy. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2711-2730, 2005.
- 101 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M. Effect of metallic inclusions in the aluminum alloys anodising proces. **Metallurgia Italiana**, v. 3, p.15-20, 2008.
- 102 PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; PASZTI, Z.; MELO, H. G. de. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7496-7505, 2007.
- 103 JONES, P. S.; YU, P.; PINC, W. R.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, T. J. Spray deposition of cerium oxide-based conversion coatings on Al 2024-T3. **Applied Ceramic Technology**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2008.

104 KITTEL, J.; CELATI, N.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection: characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating. **Progress in Organic Coating**, v. 46, p. 135-147, 2003.

105 SASSI, Z.; BUREAL, J. C.; BAKKALI, A. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

106 MAGNANI, M. **Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 por aspersão térmica oxidocombustível de alta velocidade (HVOF)**. 2008. 240f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.