

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

**COMPORTAMENTO CORROSIVO DA LIGA DE  
MAGNÉSIO AZ91 REVESTIDA COM FILMES DE  
METILTRIETOXI SILANO E ÍONS CÉRIO**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química

**Patrícia dos Santos Correa**  
**Bacharel em Química**

Porto Alegre  
Agosto de 2008

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

**Trabalho desenvolvido sob orientação de:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Schermann Azambuja

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Banca Examinadora**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia de Fraga Malfatti

Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Clarisse Maria Piatnick

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre  
Agosto de 2008

Dedico este trabalho à minha mãe, Neusa, e ao meu namorado, Rafael, pelo apoio, amor, compreensão e “injeções de ânimo”.

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima."

Louis Pasteur

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para seguir em frente todos os dias da minha vida.

Agradeço à Professora Denise pela orientação e ensinamentos e, mais que isso, pela amizade e carinho demonstrados.

Agradeço ao Engenheiro da Stihl, Cristiano Boeira, pela concessão das amostras de magnésio.

Ao colega de laboratório Wolmir Bockel, pela “assistência técnica”, “serviços de consultoria” e pela amizade.

À colega Viviane Dalmoro, pela amizade, ajudas e pelas “longas” e produtivas discussões sobre eletroquímica.

À colega Yara da Silva, pela amizade, apoio e auxílios prestados.

Às colegas e amigas Ariane, Fernanda e Tanara pela amizade e companheirismo.

Aos demais colegas de laboratório, André, Cauã, Débora, Edilene, Fabiana, Gabriela, Kate, Kátia, Letícia, Rafael, Renata e Sílvia.

À minha família, a minha irmã Paula, aos meus sobrinhos Daniel e Jéssica, a minha avó e em especial à minha mãe pela paciência, amor e estímulos.

Ao meu namorado Rafael pela compreensão, carinho e paciência.

À minha amiga Luana, pela amizade, companheirismo e apoio.

Aos professores e funcionários do Instituto de química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, o qual tornou possível a realização deste trabalho.

## Sumário

<b><u>LISTA DE FIGURAS</u></b> .....	<b>VIII</b>
<b><u>LISTA DE TABELAS</u></b> .....	<b>XII</b>
<b><u>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</u></b> .....	<b>XIV</b>
<b><u>RESUMO</u></b> .....	<b>XVI</b>
<b><u>ABSTRACT</u></b> .....	<b>XVII</b>
<b><u>INTRODUÇÃO</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b> .....	<b>2</b>
<b><u>1.1 CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO CORROSIVO DO MAGNÉSIO E DE SUAS LIGAS</u></b> .....	<b>2</b>
<b><u>1.2 REVESTIMENTOS DE SILANO</u></b> .....	<b>9</b>
1.2.1 <u>Definição</u> .....	10
1.2.2 <u>Obtenção de Filmes de Silano</u> .....	11
1.2.3 <u>Parâmetros que influenciam o desempenho dos filmes de silano</u> .....	13
1.2.3.1 <u>Pré-Tratamento</u> .....	13
1.2.3.2 <u>Composição dos banhos</u> .....	14
1.2.3.3 <u>Processo de Cura</u> .....	16
1.2.4 <u>Metiltrióxido de Silano (MTES)</u> .....	17
1.2.5 <u>Adição de Inibidores de Corrosão aos Filmes de Silanos</u> .....	18
1.2.6 <u>Ligas de Magnésio Revestidas com Filmes de Silanos</u> .....	20
<b><u>OBJETIVOS</u></b> .....	<b>23</b>
<b><u>CAPÍTULO 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u></b> .....	<b>24</b>
<b><u>2.1 MATERIAL</u></b> .....	<b>24</b>
<b><u>2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE</u></b> .....	<b>24</b>
<b><u>2.3 TRATAMENTO COM SILANO</u></b> .....	<b>24</b>
<b><u>2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS</u></b> .....	<b>25</b>
<b><u>2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE</u></b> .....	<b>25</b>
<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b> .....	<b>26</b>
<b><u>CAPÍTULO 3. AZ91</u></b> .....	<b>27</b>
<b><u>3.1 LIGA NUA COM PRÉ-TRATAMENTO 1</u></b> .....	<b>27</b>
<b><u>3.2 LIGA NUA COM PRÉ-TRATAMENTO 2</u></b> .....	<b>30</b>
<b><u>3.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE</u></b> .....	<b>31</b>

<b><u>CAPÍTULO 4. FILMES DE MTES</u></b> .....	<b>33</b>
4.1 INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO E TEMPO DE SILANIZAÇÃO .....	33
4.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE.....	36
<b><u>CAPÍTULO 5. DOPAGEM DOS FILMES COM ÍONS CÉRIO</u></b> .....	<b>39</b>
5.1 DOPAGEM COM $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .....	39
5.2 DOPAGEM COM $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .....	47
<b><u>CAPÍTULO 6. ESTUDO COMPARATIVO</u></b> .....	<b>53</b>
6.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	53
6.2 MODELO FÍSICO.....	67
6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	70
<b><u>CONCLUSÕES</u></b> .....	<b>72</b>
<b><u>ANEXO</u></b> .....	<b>75</b>
<b><u>REFERÊNCIAS</u></b> .....	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1. Diagrama de Pourbaix para o magnésio puro.....</u>	3
<u>Figura 2. Domínios teóricos de corrosão, imunidade e passivação do magnésio a 25°C.</u>	4
<u>Figura 3. Micrografia da liga AZ91, mostrando as três diferentes fases existentes. ....</u>	5
<u>Figura 4. Influência da concentração de íons cloreto e pH sobre (a) densidade de corrente de corrosão e (b) potencial de corrosão para a liga AZ63. ....</u>	7
<u>Figura 5. Processo de formação de camadas e produtos de corrosão da liga AZ91 em meio de sulfato. ....</u>	8
<u>Figura 6. Esquema de pintura industrial, indicando a aplicação das camadas de silano. .</u>	9
<u>Figura 7. Estrutura de (a) mono-silano e (b) bis-silano. ....</u>	10
<u>Figura 8. Esquema da deposição do silano na superfície de um metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxano e metalo-siloxano. ..</u>	12
<u>Figura 9. Esquema de um filme formado por (a) bis-silano e (b) mono-silano.....</u>	13
<u>Figura 10. Taxas de hidrólise e condensação de um típico silano. ....</u>	15
<u>Figura 11. Dependência da espessura do filme com a concentração de silano para três sistemas diferentes. ....</u>	15
<u>Figura 12. Estrutura da molécula de Metiltrietóxi Silano.....</u>	17
<u>Figura 13. Estrutura proposta para um filme de silano dopado com íons cério.....</u>	19
<u>Figura 14. Medida de potencial de circuito aberto da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 1. Ensaio realizado durante 2 h de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6. ....</u>	27
<u>Figura 15. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 1, após 1, 24, 48 e 72 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	28
<u>Figura 16. Dissolução do magnésio em solução aquosa.....</u>	29
<u>Figura 17. Medida de potencial de circuito aberto da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2. Ensaio realizado durante 2 h de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6.....</u>	30

<u>Figura 18. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2, após 1, 24, 48 e 72 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	31
<u>Figura 19. Micrografias da liga AZ91 submetida ao (a) pré-tratamento 1 e ao (b) pré-tratamento 2. ....</u>	32
<u>Figura 20. Diagramas de Bode da liga AZ91, submetida ao pré-tratamento 1 e pré-tratamento 2, revestida com 5, 20 e 35 minutos de silanização no banho de MTES. Ensaio realizado após 24 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.....</u>	34
<u>Figura 21. Variação de Resistência e Capacitância dos filmes de MTES, obtidos com diferentes tempos de silanização para a liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2, com o tempo de imersão em solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.....</u>	35
<u>Figura 22. Micrografias da liga AZ91 revestida com 35 minutos de silanização em banho de MTES. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados. ....</u>	37
<u>Figura 23. Micrografia da liga AZ91 revestida com 35 minutos de silanização em banho de MTES, após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.....</u>	38
<u>Figura 24. Diagramas de Bode da liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 6 no PCA. ....</u>	40
<u>Figura 25. Micrografias da liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em diferentes áreas do substrato (a) e (b).....</u>	41
<u>Figura 26. Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 1 hora de imersão em solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 6 no PCA. ....</u>	44
<u>Figura 27. Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 24 horas de imersão em solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 6 no PCA. ....</u>	45
<u>Figura 28. Imagens de MEV da liga revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após exposição de 1 semana em solução de sulfato. (a) (b) e (c) são diferentes áreas do substrato. ....</u>	46

<u>Figura 29. Diagramas de Bode da liga AZ91 revestida com MTES dopado com <math>6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math> de <math>\text{Ce}(\text{NO}_3)_3</math> após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> pH 6 no PCA.</u>	48
<u>Figura 30. Micrografia por elétrons retroespalhados da liga AZ91 revestida com MTES dopado com <math>6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math> de <math>\text{Ce}(\text{NO}_3)_3</math>.</u>	49
<u>Figura 31. Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com <math>6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math> de <math>\text{Ce}(\text{NO}_3)_3</math> após 24 horas de imersão em solução <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> pH 6 no PCA.</u>	50
<u>Figura 32. Micrografias da liga AZ91 revestida com MTES dopado com <math>6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math> de <math>\text{Ce}(\text{NO}_3)_3</math> após 1 semana de imersão em solução <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> pH 6 no PCA. (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários.</u>	51
<u>Figura 33. Diagramas de Bode da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> pH 6 no PCA.</u>	54
<u>Figura 34. Circuito equivalente para a liga nua imersa em <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> durante 1 hora no PCA.</u>	55
<u>Figura 35. Circuito equivalente para a liga nua imersa a partir de 24 horas em <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> no PCA.</u>	57
<u>Figura 36. Resistências e capacitâncias da alta e da baixa frequência para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos até 72 horas de imersão no potencial de circuito aberto em solução de sulfato.</u>	62
<u>Figura 37. Diagramas de Bode da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 7, 15 e 30 dias de imersão em solução <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math> pH 6 no PCA.</u>	64
<u>Figura 38. Circuito equivalente proposto para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos a partir de 7 dias de imersão no potencial de circuito aberto em solução de sulfato.</u>	64
<u>Figura 39. Modelo físico para a liga nua imersa em solução de sulfato no potencial de circuito aberto.</u>	68
<u>Figura 40. Modelo físico para a liga revestida com MTES imersa em solução de sulfato no potencial de circuito aberto.</u>	69

<u>Figura 41. Curvas de Polarização para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos na faixa de potencial de -1,9 a -1,1 V. ....</u>	71
<u>Figura 42. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 1 hora de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	75
<u>Figura 43. Diagrama de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 24 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	75
<u>Figura 44. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 48 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	76
<u>Figura 45. Diagrama de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 72 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	76
<u>Figura 46. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 7 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	77
<u>Figura 47. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 15 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	77
<u>Figura 48. Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 30 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	78

## LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1. Composição da liga de magnésio AZ91. ....</u>	24
<u>Tabela 1. Composição da liga de magnésio AZ91. ....</u>	24
<u>Tabela 2. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2.....</u>	32
<u>Tabela 3. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga revestida com MTES.....</u>	38
<u>Tabela 4. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	38
<u>Tabela 5. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. ....</u>	42
<u>Tabela 6. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 1 h de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.....</u>	44
<u>Tabela 7. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 24 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	45
<u>Tabela 8. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.....</u>	47
<u>Tabela 9. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 6,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. ...</u>	49
<u>Tabela 10. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 6,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 24 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA. ....</u>	50
<u>Tabela 11. Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com 6,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.....</u>	52
<u>Tabela 12. Referência aos sistemas utilizados para a liga AZ91. ....</u>	53

<u>Tabela 13. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 1 h de imersão em solução de sulfato. ....</u>	56
<u>Tabela 14. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 24 h de imersão em solução de sulfato. ....</u>	57
<u>Tabela 15. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 48 h de imersão em solução de sulfato. ....</u>	58
<u>Tabela 16. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 72 h de imersão em solução de sulfato. ....</u>	58
<u>Tabela 17. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 1 h de imersão em solução de sulfato. ....</u>	60
<u>Tabela 18. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 24 h em solução de sulfato. ....</u>	60
<u>Tabela 19. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 48 h em solução de sulfato. ....</u>	61
<u>Tabela 20. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 72 h em solução de sulfato. ....</u>	61
<u>Tabela 21. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 7 dias em solução de sulfato. ....</u>	65
<u>Tabela 22. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 15 dias em solução de sulfato. ....</u>	66
<u>Tabela 23. Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 30 dias em solução de sulfato. ....</u>	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MTES	Metiltrióxido Silano
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
$E_{\text{corr}}$	Potencial de Corrosão
PCA	Potencial de Circuito Aberto
$P_1$	Pré-tratamento 1
$P_2$	Pré-tratamento 2
$T_1$	Tratamento 1
$T_2$	Tratamento 2
$T_3$	Tratamento 3
$R_s$	Resistência da Solução
$R_{\text{AF}}$	Resistência da constante de tempo da alta frequência
CPE	Elemento constante de fase
$\text{CPE}_{\text{AF}}$	Capacitância da constante de tempo da alta frequência
$R_{\text{BF}}$	Resistência da constante de tempo da baixa frequência
$\text{CPE}_{\text{BF}}$	Capacitância da constante de tempo da baixa frequência
$R_p$	Resistência de Polarização
$n$	Expoente relacionado ao caráter capacitivo
$\tau$	Constante de tempo
$Q$	Coefficiente da CPE
$J$	Unidade imaginária
$\omega$	Frequência angular
$\epsilon$	Permissividade do filme
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$d$	Espessura do filme
$A$	Área exposta
$\theta$	Ângulo de Fase
$f$	Frequência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
UR	Umidade Relativa

VS	Viniltriétoxi Silano
$\gamma$ -MPS	$\gamma$ -mercaptopropiltrimetóxi Silano
$\gamma$ -UPS	$\gamma$ -ureidopropiltrimetóxi Silano
BTSE	Bis-1,2-[triétoxisilil]etano
BTESPT	Bis-[triétoxisililpropil]tetrasulfeto
MeOH	Hidróxido metálico
VTAS	Viniltriacetóxi Silano
FTIR-RA	Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflexão-Absorção
IRSE	Infravermelho com Elipsometria
TEOS	Tetra-Ortossilicato
GPTS	3-glicidiloxipropil trimetóxi Silano
APS	Aminopropil Silano
$\gamma$ -GPS	$\gamma$ -glicidoxipropiltrimetóxi Silano
TPOZ	Tetrapropóximo de Zircônio (IV)
tTMSPH	Tris(trimetilsilil) Fosfato
TAP	Bis(acetilacetato) de titânio
ZrTPO	Tetrapropóximo de Zircônio (VI)
PTMOS	Feniltrimetóxi Silano
MEMO	3-Metacriloxipropil trimetóxi Silano
TPTMS	Mercaptopropil trimetóxi Silano
PropS-SH	3- Mercaptopropil trimetóxi Silano
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

## RESUMO

A liga de magnésio AZ91 tem sido extensivamente usada em várias aplicações tecnológicas, principalmente na indústria automotiva, devido às suas excelentes propriedades, tais como a baixa densidade. Entretanto, esta liga apresenta alta suscetibilidade à corrosão. No sentido de prevenir à corrosão, muitos tratamentos superficiais têm sido desenvolvidos, entre estes os filmes de silano, os quais são ambientalmente corretos.

O presente estudo objetiva avaliar o comportamento eletroquímico da liga de magnésio AZ91 revestida com MTES (metiltrietóxi silano) com e sem incorporação de íons cério. O comportamento corrosivo foi avaliado em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 usando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, medidas de potencial de circuito aberto, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Verificou-se que o comportamento eletroquímico da liga não revestida é caracterizado pela formação de um filme poroso de hidróxido de magnésio, que aumenta a sua espessura com o aumento do tempo de imersão. Os produtos de corrosão formados sobre a superfície são compostos por Mg, Al, O e S os quais protegem a liga nos períodos iniciais de imersão.

A liga AZ 91 submetida a um pré-tratamento alcalino apresenta maior eficiência na deposição do MTES devido a um enriquecimento superficial de grupos hidroxilas, acarretando uma melhoria nas propriedades barreira do filme.

O efeito da adição de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ao banho de MTES foi avaliado, verificando-se que a resposta eletroquímica é dependente da concentração de íons cério usada. Detectou-se que a adição de  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$  ao banho de MTES aumenta a resistência à corrosão. O emprego de solução de cério de maior concentração desestabiliza a matriz de silano diminuindo a eficiência do revestimento.

## ABSTRACT

AZ91 magnesium alloy has been extensively used in many technological applications, mainly automotive industries, due to its excellent properties such as low density. However, this alloy shows high corrosion susceptibility. In order to prevent corrosion, many surface treatments have been developed, such as silane films, which are environmentally compliant coatings. The present work aims to investigate the electrochemical behavior of AZ91 alloy treated with MTES (methyltriethoxysilane) with and without the incorporation of cerium ions.

The corrosion behavior was evaluated in  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH 6, by using electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, open circuit potential measurements, scanning electronic microscopy with energy dispersive spectroscopy.

It was verified that the bare alloy behavior is characterized by the formation of a porous magnesium hydroxide film, which tends to thicken with increasing immersion time. Moreover, the formation of corrosion products containing Mg, Al, O and S, takes place on the alloy surface, protecting the alloy at the early periods of immersion.

It was found that an alkaline pretreatment on the AZ91 alloy improves the MTES deposition, due to a surface enrichment by hydroxyl groups, allowing to an enhance of the film barrier properties .

The addition of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  to the MTES bath was evaluated, being detected that the electrochemical response is dependent on the cerium ions concentration used. It was showed that the addition of  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  to MTES bath improves the corrosion resistance. Higher concentration of cerium ions lead to disestablish the siloxane network, decreasing the efficiency of the silane coatings.

## INTRODUÇÃO

As ligas de magnésio apresentam interessantes propriedades, tais como baixa densidade, alta resistência mecânica e dureza, o que torna estes materiais de grande interesse para as indústrias microeletrônicas, automotivas e aeroespaciais <sup>1,2</sup>. O magnésio apresenta baixa densidade ( $1740 \text{ kg/m}^3$ , equivalente a  $2/3$  da densidade do alumínio)<sup>3</sup>, e as ligas de magnésio típicas pesam em torno de 35% menos que as respectivas ligas de alumínio de igual dureza.

O sistema magnésio-alumínio tem sido a base das ligas de magnésio mais utilizadas desde que estes materiais foram introduzidos na Alemanha e Estados Unidos durante a 1ª e a 2ª Guerra Mundial, respectivamente. Muitas destas ligas contêm 8-9 % em massa de alumínio com pequenas quantidades de zinco. Entre estas, a série AZ91, a qual apresenta em torno de 1% de zinco, tem encontrado ampla aplicação na indústria automotiva <sup>2</sup>.

Uma séria limitação para o uso de muitas ligas de magnésio, em particular da AZ91, é a sua suscetibilidade à corrosão. O potencial eletroquímico padrão do magnésio é  $-2,4 \text{ V}$  (NHE), ainda que em solução aquosa apresente um potencial de  $-1,5 \text{ V}$  devido à formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Assim, muitos pesquisadores têm se mostrado interessados em estudar o comportamento corrosivo de ligas de Mg e em desenvolver medidas protetoras<sup>2</sup>.

Camadas de cromato fornecem excelentes propriedades anticorrosivas para ligas de magnésio e alumínio entre outras, além de boas propriedades de adesão. Porém, estão sendo abandonadas devido à utilização do cromo hexavalente que é carcinogênico. Uma alternativa ambientalmente correta é o uso do processo sol-gel<sup>4,5</sup>. Camadas híbridas orgânica-inorgânicas se mostram interessantes porque combinam propriedades de materiais poliméricos e cerâmicos. Os componentes inorgânicos contribuem para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico. Os componentes orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos, por exemplo, pinturas<sup>6</sup>.

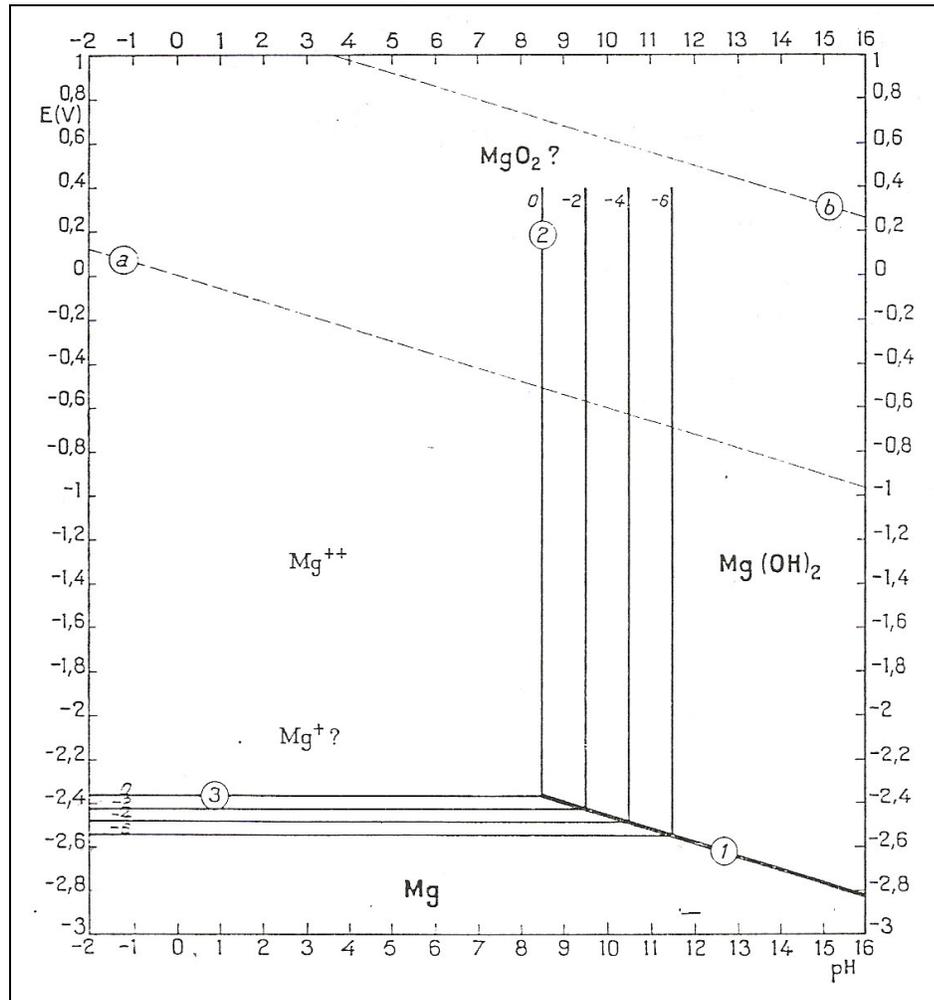
Assim, surge um novo ramo de estudo no qual a proteção à corrosão do magnésio e de suas ligas é realizada de forma ambientalmente correta, permitindo um emprego mais amplo destes materiais nas indústrias de interesse.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO CORROSIVO DO MAGNÉSIO E DE SUAS LIGAS

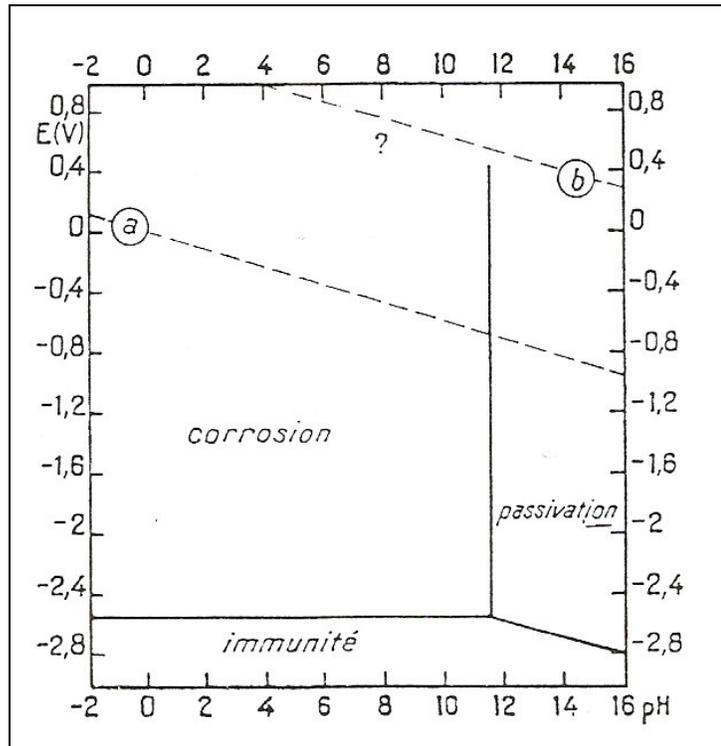
O magnésio é o oitavo elemento mais abundante da Terra, atingindo aproximadamente 1,93% em massa da crosta terrestre e 0,13% dos oceanos. O magnésio apresenta uma alta razão força:peso com uma densidade que é apenas 2/3 daquela do alumínio e ¼ da do ferro. Este metal apresenta diversas características como alta condutividade térmica, boas características de blindagem eletromagnética, altas características de amortecimento e é facilmente reciclável<sup>7</sup>. Porém, uma das maiores limitações para um mais amplo uso de magnésio industrialmente é a sua suscetibilidade à corrosão. Estudos revelam que o magnésio e suas ligas tendem a formar camadas superficialmente com baixa resistência à corrosão em soluções aquosas. Assim, muitos estudos se concentram na utilização de camadas de conversão, anodização e outros tipos de revestimentos para aumentar a aplicabilidade destes materiais.

Para entendimento do comportamento corrosivo do magnésio e de suas ligas, contempla-se primeiramente o diagrama de Pourbaix<sup>8</sup>, mostrado na Figura 1, para o sistema magnésio-água a 25 °C. Observa-se que o domínio de estabilidade do magnésio é situado abaixo do domínio de estabilidade da água. Então, o magnésio é um metal pouco nobre e extremamente redutor. Para todos os pHs há uma forte afinidade de reação com a água, a qual se reduz com liberação de hidrogênio, dissolvendo o magnésio nas formas  $Mg^+$  e  $Mg^{2+}$ . A partir de pH 8,5 até 11,5, o magnésio pode se recobrir com óxido ou hidróxido mais ou menos protetor que desacelera a reação com a água.



**Figura 1.** Diagrama de Pourbaix para o magnésio puro<sup>8</sup>.

A Figura 2 mostra que em presença de soluções suficientemente alcalinas, o magnésio pode ser recoberto por uma camada de  $Mg(OH)_2$  que impede o processo corrosivo. O magnésio é geralmente corroído por soluções ácidas, neutras e pouco alcalinas, com decrescente velocidade à medida que o pH aumenta. A resistência à corrosão do magnésio (e de muitas de suas ligas) está intimamente ligada à formação de uma película protetora superficial, cuja formação depende da natureza da solução e das impurezas do metal (e eventualmente dos elementos de liga). À medida que o pH da solução ultrapassa o valor em que ocorre a formação do hidróxido de magnésio, a natureza da solução e as impurezas do metal têm seus efeitos minimizados pela formação da camada protetora de  $Mg(OH)_2$ <sup>8</sup>.

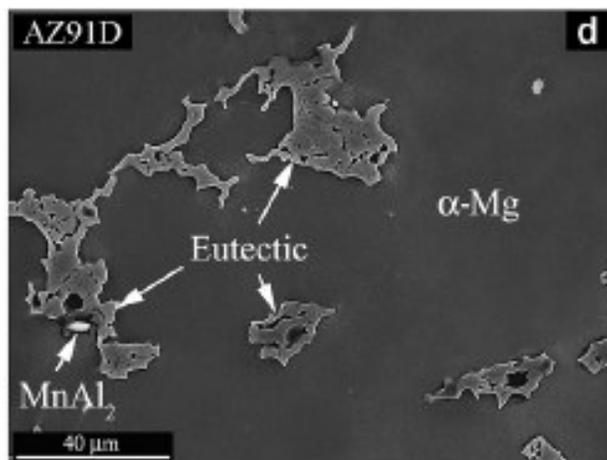


**Figura 2.** Domínios teóricos de corrosão, imunidade e passivação do magnésio a 25°C<sup>8</sup>.

As ligas mais comuns de magnésio são aquelas que contêm Al e Mn (AM50 e AM60) e Al e Zn (AZ31 e AZ91). Outras ligas com boas propriedades são aquelas obtidas com adição de elementos terras raras (WE43)<sup>9</sup>.

O comportamento corrosivo de ligas de Mg-Al é significativamente dependente da microestrutura, particularmente da quantidade e distribuição de fases intermetálicas, e do tamanho do grão. Em ligas AZ91, três principais fases estão presentes<sup>1</sup>:

- Uma solução sólida a base de Mg contendo Al e Zn (fase  $\alpha$ ).
- Fase  $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), presente numa morfologia eutética ( $\alpha+\beta$ ).
- Uma fase intermetálica contendo Mn e Al, presente a um nível menor.



**Figura 3.** Micrografia da liga AZ91, mostrando as três diferentes fases existentes<sup>10</sup>.

O Al apresenta-se parcialmente na solução sólida e parcialmente na fase  $Mg_{17}Al_{12}$ , em torno dos grãos, como uma fase contínua bem como parte de uma estrutura lamelar<sup>10</sup>. A fase  $\beta$  é suspeita de formar uma barreira contra a corrosão, dependendo da distribuição da fase na liga, uma vez que a fase menos nobre, fase  $\alpha$ , é dissolvida<sup>1</sup>. A fase  $\beta$  serve principalmente como um cátodo galvânico e acelera o processo de corrosão da matriz  $\alpha$  se o volume da fase  $\beta$  for pequeno; entretanto, para altos volumes, a fase  $\beta$  pode atuar como uma barreira anódica, inibindo o processo de corrosão global da liga<sup>11</sup>. Um composto intermetálico Al-Mn parece atuar como sítio catódico ativo durante a corrosão galvânica causando uma nociva influência. Para as ligas AZ91, o zinco parece não alterar a taxa de corrosão apreciavelmente. Sugere-se que a presença de zinco resulta na redução do sobrepotencial para a reação de evolução de hidrogênio, e esta é associada a um simultâneo decréscimo na taxa de dissolução anódica do Mg<sup>1</sup>.

As ligas de magnésio são suscetíveis a diferentes tipos de corrosão: galvânica<sup>12</sup>, por pites<sup>13</sup>, por frestas<sup>14</sup>, por fadiga<sup>15</sup> e corrosão sob tensão<sup>16</sup>. As mais importantes são a corrosão galvânica e por pites<sup>17</sup>.

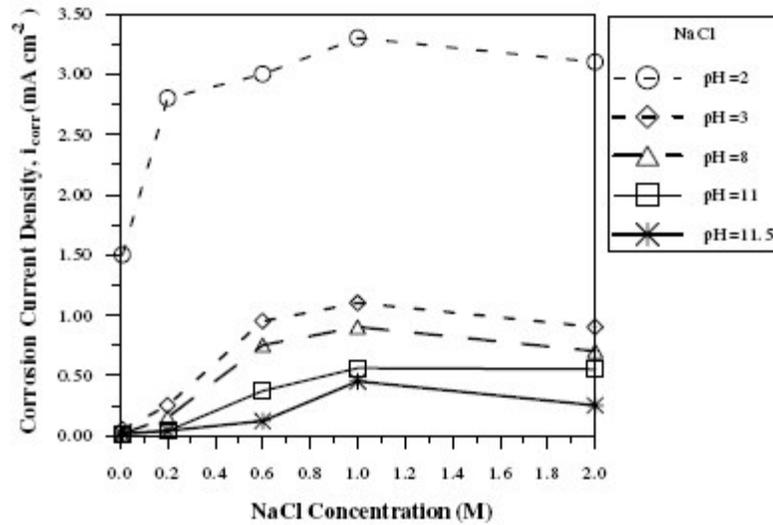
A corrosão galvânica ocorre devido a elevados níveis de contaminantes, tais como ferro, níquel e cobre, que têm um baixo sobrepotencial de hidrogênio, podendo servir como eficientes cátodos. A adição de cobre à liga de magnésio AZ91D resulta no refinamento de grãos e a formação das fases adicionais Mg-Al-Cu-Zn. Com aumento da quantidade de cobre nas fases intermetálicas, o potencial de corrosão desloca-se para valores mais nobres causando aumento dos problemas com a corrosão galvânica<sup>17</sup>.

O pite inicia como uma rachadura adjacente à fração de partículas da fase secundária, tais como  $Mg_{17}Al_{12}$  e  $AlMn$ , como um resultado da quebra da passividade. Forma-se uma célula eletrolítica na qual as partículas da fase secundária são os cátodos do tipo  $AlMn$ ,  $AlMnFe$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Cu$ , e a matriz de  $Mg$  em torno é o ânodo. A taxa de corrosão das ligas de magnésio é atribuída à quantidade de ferro e à razão  $Fe/Mn$ <sup>17</sup>. A adição de manganês reduz os efeitos do ferro na resistência à corrosão pela formação de partículas do tipo  $Al_x(Fe,Mn)_y$ . Em contrapartida, a fase binária  $Al-Mn$  com mais baixa razão de  $Al/Mn$  tem mais alto potencial catódico. Assim, a taxa de corrosão aumenta quando  $Mn$  é adicionado às ligas de magnésio. Partículas ricas em  $Al$  como  $Al_4Mn$  e  $Al_6Mn$  mostram densidade de corrente relativamente baixa, enquanto que aquelas com altas concentrações de  $Mn$  tais como  $Al_8Mn_5$  apresentam altas densidades de corrente catódica<sup>18</sup>.

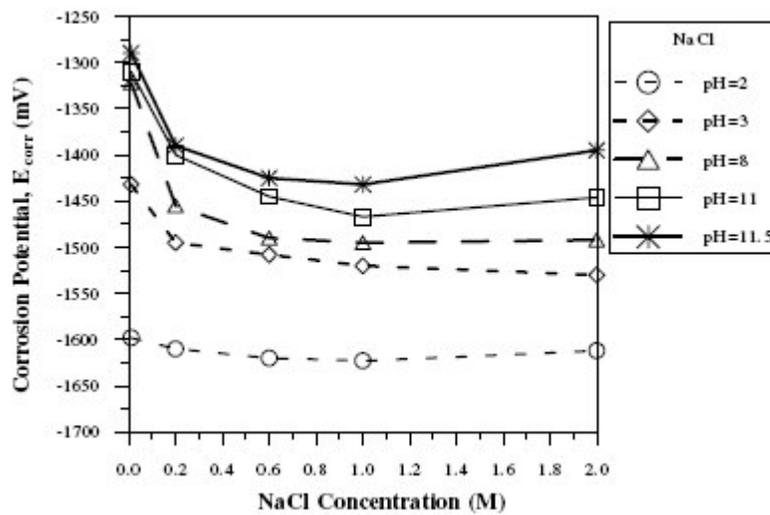
Um outro tipo de corrosão importante em ligas de magnésio é a corrosão intergranular, a qual ocorre no contorno dos grãos devido à precipitação da fase secundária. Ligas com fases intermetálicas são altamente suscetíveis à corrosão intergranular. Nos estágios iniciais de imersão, ocorre ataque localizado do  $Mg$  e suas ligas no contorno de grãos na interface dos precipitados catódicos em meio de agressividade média e isso pode ser considerado como corrosão intergranular (intercristalina)<sup>17</sup>.

A corrosão das ligas de magnésio aumenta com o aumento da umidade relativa (UR). A 9,5% UR, nem o magnésio puro e nem suas ligas apresentam evidências de corrosão após 18 meses. A 30% de umidade, apenas uma pequena camada de óxido é visível e a corrosão pode ocorrer ligeiramente. A 80% de umidade, uma fase amorfa está presente na superfície da liga e pode exibir considerável corrosão<sup>17</sup>. O hidróxido de magnésio cristalino apenas é formado com a umidade relativa em torno de 93%<sup>19</sup>.

A corrosão por pites ocorre no potencial de corrosão do magnésio quando exposto a íons cloreto, sulfato e brometo, sendo o efeito dos íons cloreto mais pronunciado que os demais<sup>20</sup>. Outro fator que influencia a corrosão de ligas de magnésio é o pH. De acordo com Altun<sup>21</sup>, a densidade de corrente de corrosão para a liga de magnésio AZ63 aumenta com o aumento da concentração de íons cloreto bem como do pH das soluções. O potencial de circuito aberto é deslocado para valores mais negativos com o aumento da concentração de íons cloreto e do pH, conforme podemos observar na Figura 4.



(a)

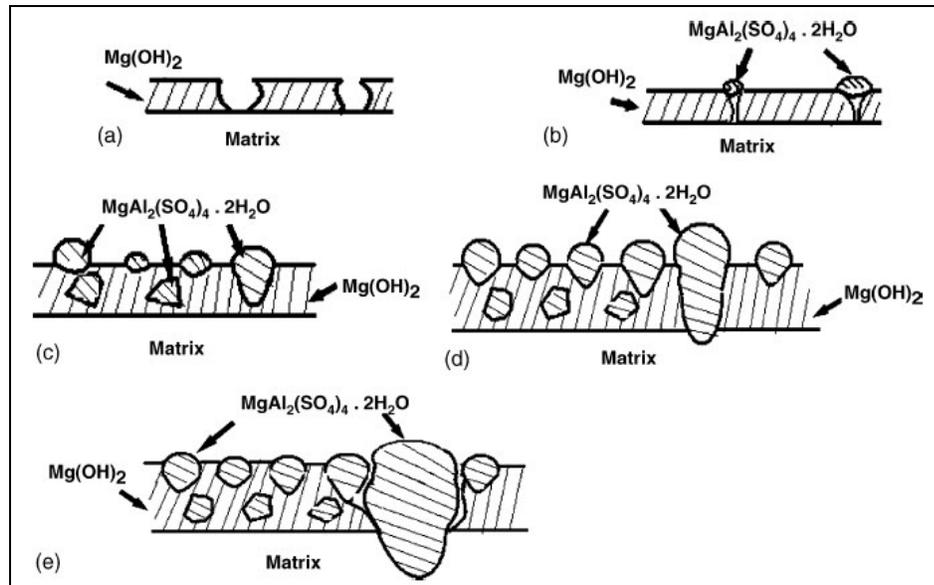


(b)

**Figura 4.** Influência da concentração de íons cloreto e pH sobre (a) densidade de corrente de corrosão e (b) potencial de corrosão para a liga AZ63<sup>21</sup>.

Em solução de sulfato, o pite também é observado para imersões superiores a 181 h. Chen et al<sup>20</sup> mostrou que a liga AZ91 em meio de sulfato forma nos primeiros instantes de imersão uma camada composta por Mg(OH)<sub>2</sub> e MgAl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, a qual não recobre completamente a superfície da liga, permitindo a formação de produtos de corrosão do tipo MgAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O após 48 h. Estes produtos vão crescendo e sendo

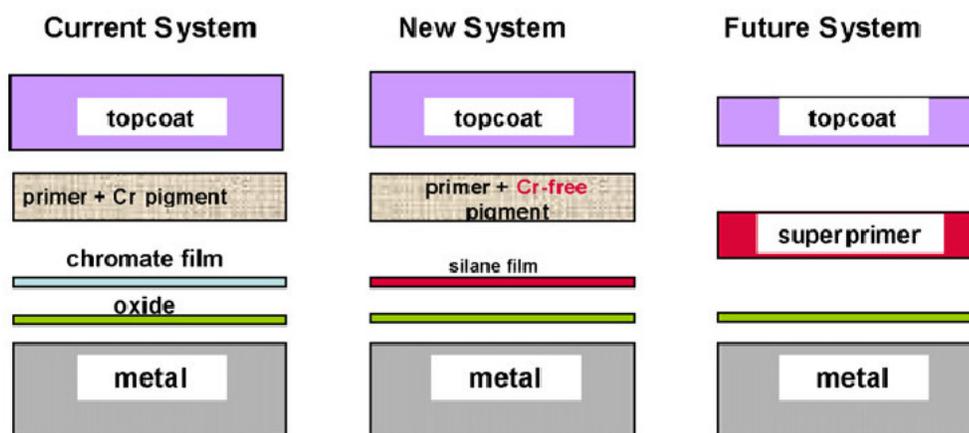
incorporados no filme com o aumento do tempo de imersão, até atingir a superfície do substrato, formando o pite, conforme mostra a Figura 5.



**Figura 5.** Processo de formação de camadas e produtos de corrosão da liga AZ91 em meio de sulfato<sup>20</sup>.

## 1.2 REVESTIMENTOS DE SILANO

Camadas de cromato apresentam excelente desempenho frente aos processos corrosivos para uma série de materiais metálicos. Porém, estas camadas estão sendo abandonadas devido à utilização do Cr (VI) que é altamente tóxico e carcinogênico<sup>22,23</sup>. Uma alternativa ambientalmente correta aos processos de cromatização envolve a utilização de camadas híbridas orgânica-inorgânicas<sup>24</sup>. Estes compostos têm se mostrado de grande interesse uma vez que fornecem proteção à corrosão a diferentes metais e conferem ótima adesão, tanto ao substrato metálico quanto às camadas de tintas, permitindo a sua utilização como pré-tratamentos nos processos de pintura industrial. Este contexto pode ser visualizado na Figura 6. O atual processo de pintura envolve a aplicação de uma camada de cromato como pré-tratamento sobre o metal contendo uma camada de óxido formada naturalmente. Em seguida, é aplicada uma camada de tinta chamada de Primer, também contendo cromo, e por fim é aplicada uma outra camada de tinta, a topcoat, que fornece acabamento para a peça metálica. Novos sistemas têm sido propostos a fim de substituir estas camadas contendo cromo. É neste contexto em que se insere o uso de silanos, como camadas para pré-tratamentos. Estudos futuros já estão sendo elaborados a fim de formular uma camada única de silano e tinta (superprimer) o que viria a diminuir a complexidade destes processos<sup>25</sup>.



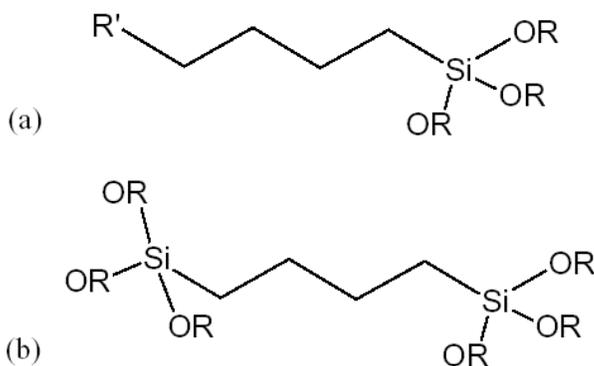
**Figura 6.** Esquema de pintura industrial, indicando a aplicação das camadas de silano<sup>25</sup>.

Os silanos são compostos híbridos, pois apresentam na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos. Os grupos orgânicos fornecem propriedades de materiais

poliméricos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com camadas de tintas. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico<sup>6</sup>.

### 1.2.1 Definição

Os trialcóxissilanos (ou simplesmente silanos) apresentam fórmula geral  $X_3Si(CH_2)_nY$ , onde Y é um grupo organofuncional tal como vinil ( $HC=CH_2$ ), amino ( $-NH_2$ ) ou mercapto ( $-SH$ ) e X é um grupo alcóxi hidrolisável, isto é, metóxi ( $OCH_3$ ) ou etóxi ( $OC_2H_5$ )<sup>26</sup>. De acordo com sua estrutura química, moléculas de silano são divididas em duas grandes categorias: mono-silanos e bis-silanos<sup>27</sup>. Exemplos de mono-silanos são viniltriétoxissilano (VS,  $CH_2CHSi(OC_2H_5)_3$ ),  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxissilano ( $\gamma$ -MPS,  $SH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , e  $\gamma$ -ureidopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -UPS,  $H_2NCONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ )<sup>26</sup>. Os bis-silanos são semelhantes, porém possuem dois grupos hidrolisáveis ( $SiX_3$ ). Os bis-silanos têm a estrutura geral  $X_3Si(CH_2)_nY_m(CH_2)_nSiX_3$ , onde o grupo funcional Y pode ser um grupo amino ou uma cadeia de átomos de enxofre. Exemplos de bis-silanos são bis-1,2-[triétoxissilil]etano (BTSE,  $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_2-Si(OC_2H_5)_3$ ) e bis-[triétoxissililpropil]tetrasulfeto (BTESPT,  $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ ). As estruturas de mono e bis silanos são representadas na Figura 7.



**Figura 7.** Estrutura de (a) mono-silano e (b) bis-silano<sup>27</sup>.

A proteção conferida por organosilanos não-funcionais (tais como bis-1,2-[trietoxisilil] etano, BTSE) pode ser obtida mesmo na ausência de camadas de tintas. Para melhorar a proteção à corrosão do substrato metálico, muitos trabalhos têm realizado modificações no método de silanização. Tem sido proposto um tratamento em duas etapas, no qual o metal é primeiro tratado com organosilano não-funcional, e então um organosilano funcional (por exemplo, aminosilano) é aplicado posteriormente. Uma vantagem dos compósitos organicamente modificados é a formação de camadas finas e homogêneas, além de que organosilanos funcionais melhoram as propriedades mecânicas e adesão de tintas em comparação com organosilanos não-funcionais. Assim, a primeira camada fornece proteção à corrosão e adesão ao metal, e a segunda fornece a adesão necessária na interface silano/tinta. Os esforços recentes estão focados no desenvolvimento de sistemas de silano universais para uma variedade de metais, baseados na mistura de dois bis-silanos<sup>28</sup>.

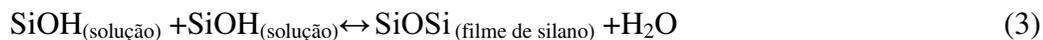
### 1.2.2 Obtenção de Filmes de Silano

A formação de um filme de silano envolve alguns passos importantes. Primeiro, as moléculas de silano sofrem uma reação de hidrólise (conforme mostrado abaixo), em soluções a base de água e álcool, onde vai haver a formação de grupos silanóis (SiOH)<sup>29</sup>.

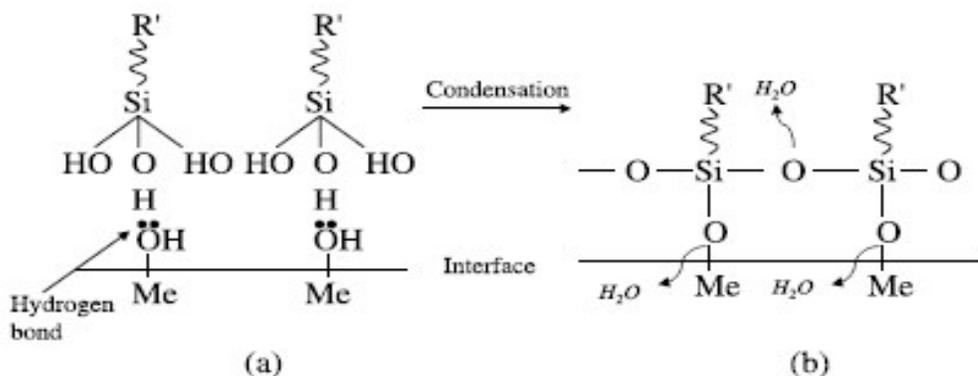


Quando uma quantidade suficiente de grupos silanóis é gerada, o substrato metálico é imerso nesta solução de silano, havendo uma interação entre a superfície do substrato (a qual deve ser rica em grupos hidróxidos) e os silanóis. Estabelecem-se, então, ligações hidrogênio entre os hidróxidos metálicos (MeOH) e grupos OH dos silanóis. Os silanóis restantes, que não se aproximam do substrato metálico, estabelecem ligações hidrogênio entre si. O substrato metálico é retirado da solução e submetido a um processo de cura. Durante este processo, ocorrem reações de condensação, com liberação de moléculas de água, e as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações siloxano (Si-O-Si) e metalo-siloxano (Si-O-Me) de acordo com as reações 2 e 3<sup>27</sup>.



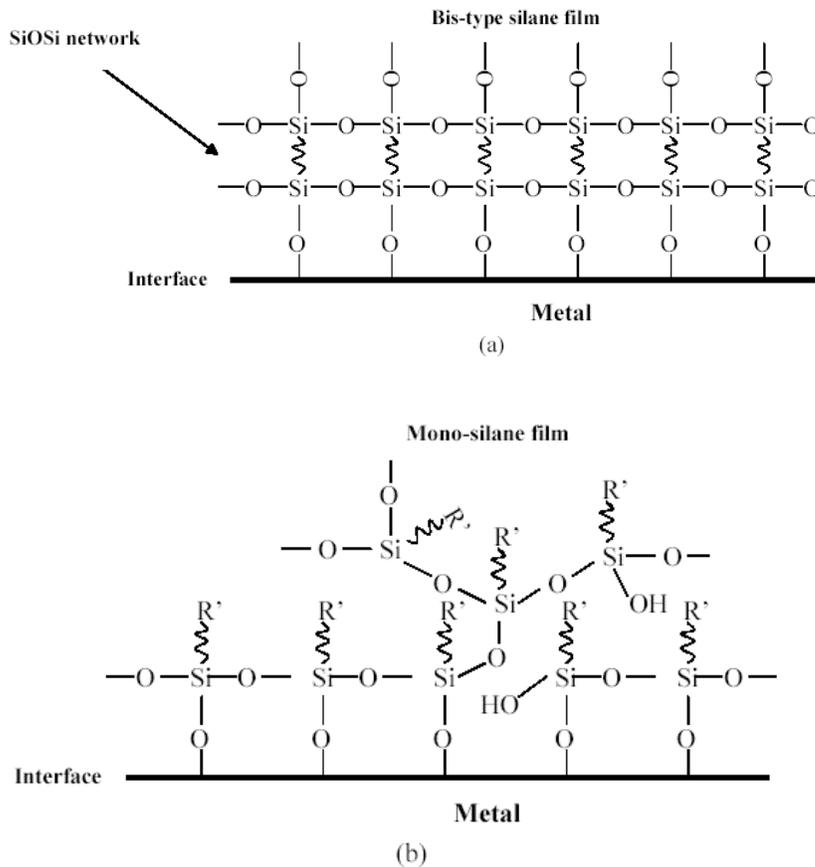


A reação (2) ocorre na interface silano/metalo, levando à formação da ligação covalente metalo-siloxano, conforme mostrado na Figura 8. Acredita-se que a boa adesão existente nesta interface seja resultado da presença destas ligações. A reação (3) forma um filme de silano reticulado, ou uma cadeia de siloxano.



**Figura 8.** Esquema da deposição do silano na superfície de um metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxano e metalo-siloxano<sup>27</sup>.

Devido aos bis-silanos apresentarem dois átomos de silício e seis grupos alcóxi hidrolisáveis, quando reagem com um substrato metálico formam uma interface com uma alta densidade de ligações covalentes metalo-siloxano e uma rede de siloxano com alta reticulação. Os mono-silanos formam uma estrutura mais porosa devido à falta de grupos silanóis suficientes. Baseado neste fato, os bis-silanos apresentam maior adesão aos substratos metálicos que os mono-silanos, além de apresentarem maior resistência à difusão da água, devido à maior densidade de ligações siloxano, as quais possuem caráter hidrofóbico. Assim, o desempenho anticorrosivo de filmes formados por bis-silanos é superior ao de filmes formados por mono-silanos. A figura 9 traz uma representação destes filmes<sup>30</sup>.



**Figura 9.** Esquema de um filme formado por (a) bis-silano e (b) mono-silano<sup>30</sup>

### 1.2.3 Parâmetros que influenciam o desempenho dos filmes de silano

A obtenção de filmes de silano é influenciada por diversos fatores, entre eles destacam-se o tipo de pré-tratamento que os substratos metálicos recebem antes da deposição do filme, a composição dos banhos de silano e as condições de cura.

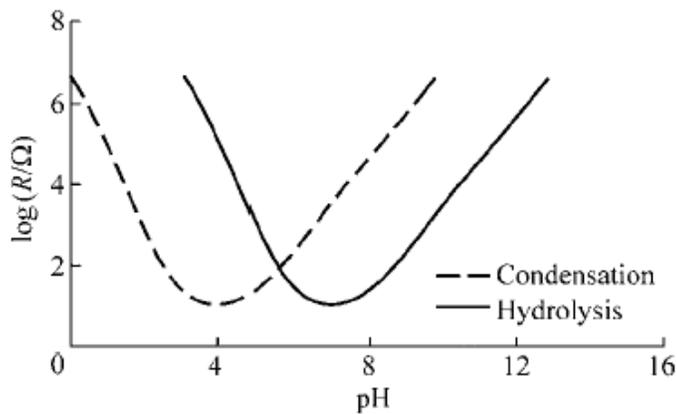
#### 1.2.3.1 Pré-Tratamento:

Diversos pesquisadores têm se preocupado com o tipo de pré-tratamento<sup>31,32</sup> fornecido às amostras metálicas antes da deposição de um filme de silano. Este fator pode influenciar a adesão aos substratos, uma vez que é necessário que a superfície metálica seja enriquecida em grupos hidróxido para haver uma boa interação entre o substrato e os grupos silanol<sup>26</sup>. Estudo realizado com pré-tratamentos ácidos mostrou que estes são capazes de remover as impurezas da superfície metálica, diminuindo a

taxa de corrosão destes<sup>31</sup>. Deflorian et al<sup>32</sup> concluíram que pré-tratamentos ácidos não apresentaram bons resultados para o substrato de cobre, pois apesar de removerem as impurezas, removem também a camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano. Já a utilização de pré-tratamento alcalino, além de remover as impurezas, enriquecem a superfície em grupos hidróxidos, aumentando a interação do substrato com o silano, obtendo-se um filme mais aderente e de melhor desempenho anticorrosivo<sup>32</sup>. No geral, a preparação da superfície consiste em desgordurar o substrato em ultrassom, utilizando como solvente etanol, hexano ou acetona, de 3 a 5 minutos, lavagem em solução alcalina diluída, lavagem com água deionizada e secagem sob ar, conforme descrito por van Ooij et al<sup>33</sup>.

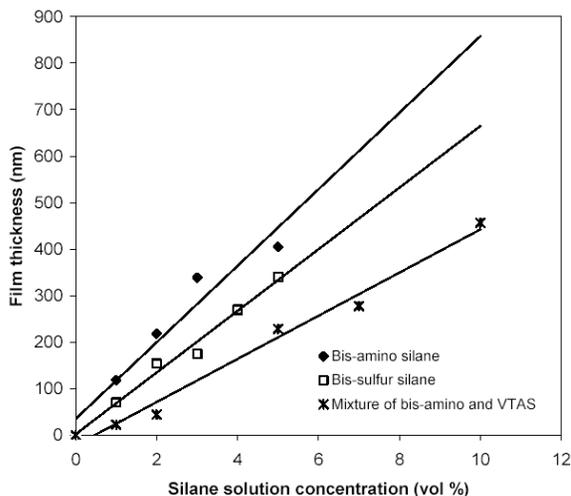
### **1.2.3.2 Composição dos banhos:**

Alguns fatores<sup>30</sup> relacionados à composição dos banhos influenciam a deposição, e conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo dos filmes. São estes fatores: a natureza dos grupos organofuncionais, concentração de água e de silano, temperatura de deposição, envelhecimento e pH da solução. Dentre estes, destaca-se o pH. As duas principais reações durante o processo de silanização, hidrólise e condensação, sofrem tanto catálise ácida quanto básica. De acordo com a Figura 10, pode-se observar que essas reações possuem diferentes dependências com o pH. Quando as reações são catalisadas por base, uma alta taxa de condensação é favorecida, com rápida gelificação. Ao contrário, quando as reações são catalisadas por ácido, uma alta taxa de hidrólise é favorecida, com lenta gelificação. Assim, o ideal é trabalhar em uma faixa de pH onde a reação de hidrólise é favorecida e a condensação é mínima, para garantir que maior número de grupos silanóis estejam disponíveis para interagir com a superfície, e então, só após o processo de cura, é que devem ocorrer as reações de condensação<sup>30</sup>.



**Figura 10.** Taxas de hidrólise e condensação de um típico silano<sup>30</sup>.

Com relação à concentração de silano no banho, pode-se dizer de uma maneira geral que aumentando a quantidade de silano, aumenta-se a espessura do filme obtido, de acordo com a Figura 11<sup>30</sup>.



**Figura 11.** Dependência da espessura do filme com a concentração de silano para três sistemas diferentes<sup>30</sup>.

Observa-se que, apesar de haver um aumento da espessura do filme com a concentração de silano, todos os filmes são de escala nanométrica. De maneira geral, é bem aceito na literatura, para uma grande variedade de sistemas, a utilização de uma concentração em torno de 5% de silano, 90% de metanol e 5% de água em volume<sup>34,35</sup>.

Como a proposta dos silanos é a substituição de compostos tóxicos, a utilização de metanol como solvente também não seria a mais adequada, uma vez que este composto apresenta certo grau de toxicidade. Portanto, muitos pesquisadores<sup>36,37,38</sup> utilizam etanol como solvente, nas mesmas proporções que o metanol, obtendo bons resultados e em proporções mais próximas à realidade industrial<sup>36</sup>, 50% etanol: 50% água, em peso, pois altas concentrações de álcool contribuem para maior inflamabilidade. Há também pesquisas focadas na utilização de silanos totalmente solúveis em água, como é o caso da mistura de bis-amino com VTAS (viniltriacetóxi-silano)<sup>39</sup>. Porém estes não apresentam resultados superiores àqueles que utilizam solvente devido ao fato de apresentarem um caráter mais hidrofílico, absorvendo maior quantidade de água para o seu interior, e, portanto, com menor impedimento ao processo de corrosão.

Existem outros estudos voltados para a utilização de misturas de silanos. Van Ooij et al<sup>40</sup> reportaram a utilização de misturas de bis-trietoxisililpropil tetrasulfeto (BTESPT) e bis-aminopropil silano (bis-amino). Foi observado que a deposição de bis-amino (hidrofílico) em superfícies de AA2024-T3 e aço galvanizado a quente (HDG), não apresentou problemas, porém o comportamento anticorrosivo foi bastante negativo. A aplicação de um silano hidrofóbico (BTESPT) sobre o substrato de alumínio apresentou excelente desempenho anticorrosivo e adesão ao substrato. Quando este é aplicado sobre HDG, não apresenta uma boa adesão, pois não há uma boa molhabilidade do substrato pelo silano, devido à baixa energia superficial do óxido presente na superfície do HDG. Assim, quando se faz uma mistura de 3:1 de BTESPT/bis-amino, atinge-se uma boa molhabilidade, portanto boa adesão, e alto grau de hidrofobicidade para o melhor desempenho anticorrosivo, tanto para AA2024-T3 como para HDG. O autor inclusive propõe, com base nestes resultados, que é possível caminhar no sentido de formular um sistema universal de silanos.

### **1.2.3.3 Processo de Cura:**

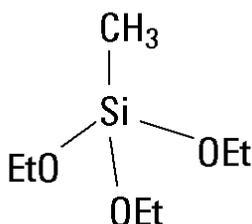
Conforme dito anteriormente, o processo de cura é fundamental na deposição do silano, pois é durante este processo que ocorrem as reações de condensação, que dão origem às ligações covalentes siloxano e metalo-siloxano. Essas ligações formam um denso filme, e quanto mais denso este, melhores as propriedades barreira que irão impedir o processo de corrosão<sup>41</sup>. Estas propriedades barreira são influenciadas pelas condições de cura, tais como tempo e temperatura. Van Ooij et al<sup>30</sup> estudaram o tempo

de cura de filmes de BTESPT com a técnica de FTIR-RA (infravermelho com transformada de fourier de reflexão-absorção) e observaram que este parâmetro aumenta a densificação do filme.

Franquet et al<sup>42</sup> utilizaram a técnica de IRSE (infravermelho com elipsometria) e concluíram que o aumento da temperatura e tempo de cura elevam o índice de refração e abaixam a espessura do filme formado por BTSE sobre uma superfície de alumínio AA1050, indicando maior densificação deste e, portanto, melhores propriedades barreiras. Além disso, para este sistema, foi observado que existe uma condição ótima de cura de 2 horas a 300 °C.

#### 1.2.4 Metiltrietóxi Silano (MTES)

O Metiltrietóxi Silano é um mono silano que apresenta três grupos etóxi hidrolisáveis ligados a um átomo de silício que, por sua vez, liga-se a um grupo metila, o qual confere propriedades hidrofóbicas aos filmes formados por este silano. A figura 12 apresenta a estrutura do MTES.



**Figura 12.** Estrutura da molécula de Metiltrietóxi Silano.

Este é um silano frequentemente utilizado como precursor no método sol-gel para obtenção de filmes híbridos orgânico-inorgânicos. Pepe et al<sup>43</sup> prepararam sols de tetra-ortossilicato e Metiltrietóxi Silano (TEOS/MTES) por catálise ácida e aplicaram sobre aço carbono por imersão. Foi verificado que estes filmes inibem a dissolução do aço, atuando como uma eficiente barreira, porém após 48 h em solução de cloreto ocorre corrosão localizada por debaixo do revestimento. Castro et al<sup>44</sup> também prepararam revestimentos a partir do método sol-gel com a mistura TEOS/MTES por catálise básica e diluíram com etanol para obtenção de diferentes concentrações de sílica. Foi observado que filmes obtidos tanto por imersão quanto por deposição

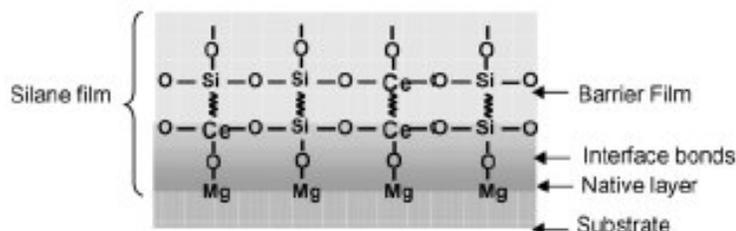
eletroforética apresentaram-se como camadas homogêneas livre de defeitos e conferiram menores densidades de corrente para o aço inoxidável AISI 304 em meio de cloreto. As camadas obtidas pelo segundo método apresentaram maiores espessuras do que pelo primeiro método e além de boas propriedades barreiras mesmo em sols diluídos. A mistura TEOS/MTES também foi estudada por Conde et al<sup>45</sup>, com adição de 3-glicidiloxipropil trimetóxi silano (GPTS) e partículas de Aerosil, aplicada pelo método de *spin coating* sobre Al 3005 e 5555. Foi verificado que a adição das partículas contribuiu para o aumento da impedância da baixa frequência, em soluções contendo cloreto, e diminuição da porosidade, a qual controla o mecanismo de corrosão. Os filmes obtidos com adição de partículas foram menos porosos e o processo de corrosão foi controlado pela resistência à transferência de carga. Os filmes obtidos sem adição de partículas apresentaram-se muito mais porosos, deixando mais áreas descobertas, então o processo de corrosão foi controlado por difusão. Filmes de TEOS/MTES com adição de partículas de vidro também apresentaram bons resultados quando aplicados à liga de Titânio Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V em fluido corporal simulado para aplicações em implantes<sup>46</sup>. Foi observado que o aumento do tempo de imersão neste meio induz a reação entre as partículas de vidro e o eletrólito, gerando o depósito de um filme superficial que bloqueia os poros das camadas, diminuindo o processo de corrosão. Mayrand et al<sup>47</sup> aplicaram revestimentos à base de MTES e APS (aminopropiltrimetóxi silano) sobre substratos de aço eletro galvanizado. A melhor aderência entre as camadas e o substrato metálico foi obtida com baixas concentrações de APS. Além disso, foi verificado que a utilização de catálise básica favorece a obtenção de camadas mais resistentes à corrosão.

### **1.2.5 Adição de Inibidores de Corrosão aos Filmes de Silanos**

A adição de inibidores de corrosão, ou outros compostos, aos filmes de silanos pode modificar as propriedades da camada barreira, aumentando sua espessura<sup>48</sup> e densificação<sup>36</sup>, melhorando, conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo. A literatura reporta a modificação de filmes de silanos com sais de terras raras<sup>49,50</sup> os quais fornecem boas propriedades anticorrosivas quando utilizados como camadas isoladas em ligas de alumínio<sup>51</sup>, aço galvanizado<sup>52</sup> e ligas de magnésio<sup>53</sup>. Dentre os terras raras, os mais utilizados são compostos à base de cério. Quando o cério é inserido na matriz

de silano, aumenta a espessura e hidrofobicidade do filme<sup>48</sup>, e confere propriedades de cicatrização dos defeitos formados pelo ataque de espécies agressivas.

O efeito de cicatrização é reportado por diversos autores. Montemor et al<sup>54</sup> verificaram que quando um silano é dopado com íons cério, ou seja, quando o banho de silano é realizado com a adição de certas quantidades de Ce, este fica inserido dentro do filme, após o processo de cura, podendo até participar das ligações, de acordo com a Figura 13.



**Figura 13.** Estrutura proposta para um filme de silano dopado com íons cério<sup>54</sup>.

Quando há um rompimento deste filme devido à ação do eletrólito o metal fica exposto à solução agressiva, gerando atividade anódica e catódica. A atividade catódica provoca um aumento do pH local, pela formação de íons hidroxila. Van Ooij et al<sup>39</sup>, concluíram que os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme de silano. Logo, eles se deslocam até o local de atividade catódica e reagem com os íons hidroxila. Então, ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV, os quais precipitam exatamente sobre as áreas catódicas, selando os defeitos do filme. A literatura reporta que os íons Ce podem estar envolvidos na formação de uma camada hidratada ou hidroxilada rica em Ce<sup>49</sup>.

Outros sais, como os de La e Zr também apresentam efeitos benéficos quando inseridos em filmes de silano. Montemor et al<sup>54</sup> verificaram que o La melhora as propriedades barreira do filme de silano, porém apresentam resultados inferiores a filmes de silanos dopados com Ce. Este comportamento deve-se ao fato de que os íons La<sup>3+</sup> possuem somente um estado de oxidação, podendo formar apenas óxido/hidróxido de La III, e estes compostos são menos insolúveis que os de sais de Ce. Sais de Zr não apresentaram propriedades cicatrizantes para o aço galvanizado, e isto pode ser

observado a partir dos valores de resistência à transferência de carga que são da mesma ordem de grandeza para o silano dopado e não-dopado<sup>49</sup>.

### 1.2.6 Ligas de Magnésio Revestidas com Filmes de Silanos

Filmes de silanos têm se mostrado como um interessante método de combate à corrosão de ligas de magnésio, pois possuem boa aderência à superfície destes substratos, uma vez que as ligações covalentes metalo-siloxano ocorrem em superfícies ricas em grupos hidróxido, e as ligas de magnésio são caracterizadas pela presença destes grupos.

Kim et al<sup>55</sup> mostraram que os silanos  $\gamma$ -GIPS ( $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetóxi silano) e  $\gamma$ -AIPS ( $\gamma$ -aminopropiltrióxido silano) não conferiram proteção à corrosão da liga de Mg AZ91, na concentração de 1% em um banho hidroalcoólico, sem alteração do pH. Já o silano BTSE (bis-1,2-(trióxido-silil)etano) formou uma camada aderente, o que está relacionado à sua estrutura, a qual apresenta 6 grupos silanóis por molécula. Uma solução de 4% de BTSE apresenta um aumento da proteção, devido ao aumento da espessura e densidade da camada, que diminui o número de poros à passagem do eletrólito.

Supplit et al<sup>31</sup> estudaram filmes de MTES/TEOS aplicados à liga de magnésio AZ31 através de medidas volumétricas de gás hidrogênio, a partir das quais é possível determinar a taxa de corrosão. Foi verificado que um pré-tratamento ácido combinado com o tratamento de silano diminui a taxa de corrosão, e que a adição ao sistema sol-gel de trietilfosfato e 1,2,4-triazol como inibidores de corrosão confere maior proteção.

Filmes de BTSE foram estudados por Montemor et al<sup>54</sup> sobre a liga de magnésio AZ31 com a adição de inibidores de corrosão. Foi verificado que o filme de silano confere proteção à corrosão e que a adição de inibidores melhora as propriedades barreira do filme, devido a um aumento da resistência de polarização e diminuição das densidades de corrente anódica e catódica.

Lamaka et al<sup>56</sup> investigaram o comportamento de ligas de Mg AZ31 revestida com filmes de silano obtido pelo método sol-gel, a partir da mistura de (3-glicidoxipropil)-trimetóxi silano (GPTS) e nanopartículas de zircônia (obtidas pela hidrólise de tetra-propóxido de zircônio (IV) (TPOZ)), e GPTS reforçado com tris(trimetilsilil) fosfato (tTMSPh) com adição de diisopropóxido bis(acetilacetato) de

titânio (TAP). Foi verificado que estas camadas apresentam-se nanoestruturadas e bem aderentes aos substratos metálicos, conferindo proteção à corrosão, sendo que as camadas em que foram utilizados os grupos fosfato permitiram uma imersão de até duas semanas em meio de cloreto sem apresentar sinais de corrosão. Este comportamento foi atribuído à interação química entre estes grupos e a superfície do magnésio, levando à formação de um filme intermediário entre o silano e o substrato.

Tamar et al<sup>57</sup> investigaram o comportamento corrosivo de ligas de magnésio AZ91D revestidas com diferentes filmes obtidos a partir de tetrapropóxido de Zircônio (VI) (ZrTPO), feniltrimetóxi silano (PTMOS), e uma bicamada formada pelos dois filmes. Os filmes de ZrTPO não apresentaram nenhuma melhora das propriedades anticorrosivas, enquanto que os outros dois sistemas forneceram resistência à corrosão, sendo que o sistema de bicamadas teve o desempenho ligeiramente superior.

Zucchi et al<sup>58</sup> estudaram o efeito de camadas de octil (C8) ou octadecil (C18) - trimetóxi silano sobre a liga de magnésio AZ31. Foi observado que o tamanho da cadeia influencia as propriedades do filme obtido. Foram verificadas camadas mais espessas quando se utilizou C18, hidrolisado ao pH 5. Este efeito foi atribuído às maiores interações de van der Waals para cadeias maiores, permitindo maior compactação, melhorando as propriedades anticorrosivas do filme.

Montemor et al<sup>50</sup> avaliaram o comportamento da liga de magnésio AZ31 revestida com bis-[triethoxisililpropil] tetrasulfeto silano (BTESPT) com adição de íon Cério. Foi observado que filmes de BTESPT modificados com nitrato de cério formam filmes mais espessos do que sem a adição destes compostos. Além disso, o cério aumenta a quantidade de silício superficial porque ajuda aumentar a hidrólise do silano. Filmes modificados com cério atrasam o processo corrosivo por combinar as propriedades barreiras do filme de silano com a habilidade inibidora dos íons Ce.

Montemor et al<sup>59</sup> estudaram filmes de bis-amino silanos sobre a liga de Mg AZ31 modificados com nanotubos de carbono ativadas com sais de terras raras. Nanotubos de carbono, quando adicionados à matriz de um silano, melhoram o desempenho mecânico, principalmente quando é exigido do material alta força mecânica ou quando este é exposto a ambientes agressivos. Os nanotubos são ativados em solução de  $Ce(NO_3)_3$  or  $La(NO_3)_3$  para formar um filme de conversão sobre sua superfície. Este procedimento aumenta a proteção à corrosão, pelo decréscimo da atividade anódica e catódica na superfície da liga AZ31.

Tan et al<sup>60</sup> estudaram filmes de 3-Metacriloxipropil trimetóxi silano (MEMO) e 3-mercaptopropil trimetóxi silano (TPTMS) com adição partículas de sílica coloidal, aplicados pelo método de spray sobre a liga de Mg AZ91D anodizada. A espessura das camadas foi variada de acordo com o número de aplicações (uma, duas, três ou cinco vezes). Foi verificado que a anodização do Mg AZ91D forma camadas porosas, mas promove um aumento da adesão de camadas sol-gel. Multicamadas, consistindo de uma camada anodizada e uma ou duas camadas sol-gel aumentam a proteção à corrosão porque selam os poros da camada anodizada, criando uma efetiva barreira contra a corrosão.

Zucchi et al<sup>34</sup> avaliaram o comportamento corrosivo da liga de Mg WE43 revestida com filmes de 3-mercaptopropil-trimetóxi silano (PropS-SH) ou octadecil-trimetóxi silano (OctadecS) e com camadas de conversão a base de cério. Foi verificado que os filmes de silano conferem melhores propriedades anticorrosivas à liga de magnésio WE43 do que as camadas de conversão à base de cério. Além disso, foi constatado comportamento superior de filmes de OctadecS com relação aos filmes de PropS-SH, devido à obtenção de camadas mais espessas com o primeiro silano, o que contribuiu para um impedimento à corrosão por tempos maiores.

Khramov et al<sup>2</sup> estudaram filmes de silanos modificados com grupos fosfonatos sobre a liga de magnésio AZ31 e concluíram que as ligações que estes grupos fazem com a superfície do magnésio aumentam a adesão e a resistência à corrosão das camadas devido à alta estabilidade encontrada, do tipo P-O-Mg.

## **OBJETIVOS**

A proposta deste trabalho é o estudo do comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ91 revestida com filmes de Metiltrietóxi Silano (MTES).

Os principais objetivos são estudar a influência do tempo de silanização, a utilização de pré-tratamento e a adição de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  nas propriedades anticorrosivas do filme obtido. Ensaio eletroquímico e análise de superfície são utilizados para realizar esta caracterização em meio de sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAL

A liga de magnésio utilizada neste trabalho foi a AZ91 comercial. As amostras empregadas neste estudo apresentam a composição dada na tabela abaixo:

**Tabela 1.** Composição da liga de magnésio AZ91.

Elemento	Al	Fe	Mn	Si	Zn	Cu	Be	Ni	Mg
(%wt)	7,0 a 8,0	<0,004	0,10 a 0,20	<0,04	0,50 a 0,6	<0,010	≤0,002	≤0,002	Restante

### 2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A liga AZ91 foi cortada em amostras retangulares, as quais foram lixadas com lixas de granulometrias #280, #600, #1200 e #2000, respectivamente. Após as amostras foram submetidas aos seguintes pré-tratamentos:

Pré-tratamento 1: Lavagem com etanol, para desengordurar e, posteriormente, com água destilada e secagem sob ar quente.

Pré-tratamento 2 (alcalino): Lavagem com etanol, para desengordurar e, posteriormente, com água destilada e secagem sob ar quente. Imersão durante 1 minuto em solução NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, lavagem com água destilada e secagem sob ar quente.

### 2.3 TRATAMENTO COM SILANO

O silano utilizado neste trabalho foi metiltrietóxi silano (MTES) adquirido da Aldrich e utilizado sem etapa de purificação. A solução de silano foi feita pela mistura de 90:6:4 de metanol/água/silano com agitação durante 1 hora e 3 dias de descanso antes da utilização. Este processo foi realizado para garantir a hidrólise dos grupos alcóxi. A silanização foi realizada por tempos variáveis de imersão dos corpos de prova

no banho à temperatura ambiente. Após, foi realizada uma etapa de cura em um forno por 40 minutos a 120 °C.

Filmes depositados com adição de íons cério foram feitos usando a mesma metodologia. Foram preparadas soluções de MTES com adição de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  em duas diferentes concentrações,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

O pH da solução de silano não foi ajustado para a deposição do filme. A determinação do pH das soluções de MTES com e sem adição de nitrato de cério foi realizada com o auxílio de um eletrodo de vidro para soluções não aquosas, o qual envolve a utilização de uma solução etanólica de  $\text{LiCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH das soluções de MTES, MTES com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e MTES com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  foi de, respectivamente, 4,16; 2,87; 3,19.

## 2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram medidas de potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização linear. Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato PGSTAT 30 da Autolab, utilizando uma célula de 3 eletrodos, em que o eletrodo de trabalho foi a liga AZ91 (área aparente de  $1,0 \text{ cm}^2$ ), o de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo uma rede de platina. O eletrólito utilizado neste trabalho foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 6. O PCA foi monitorado com o tempo durante as duas primeiras horas iniciais de imersão no eletrólito. A EIE foi realizada no potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, sendo medidos 10 pontos por década num total de 7 décadas. As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com velocidade de varredura de 5 mV/s de na faixa de potencial de -1,9 a -1,1 V.

## 2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

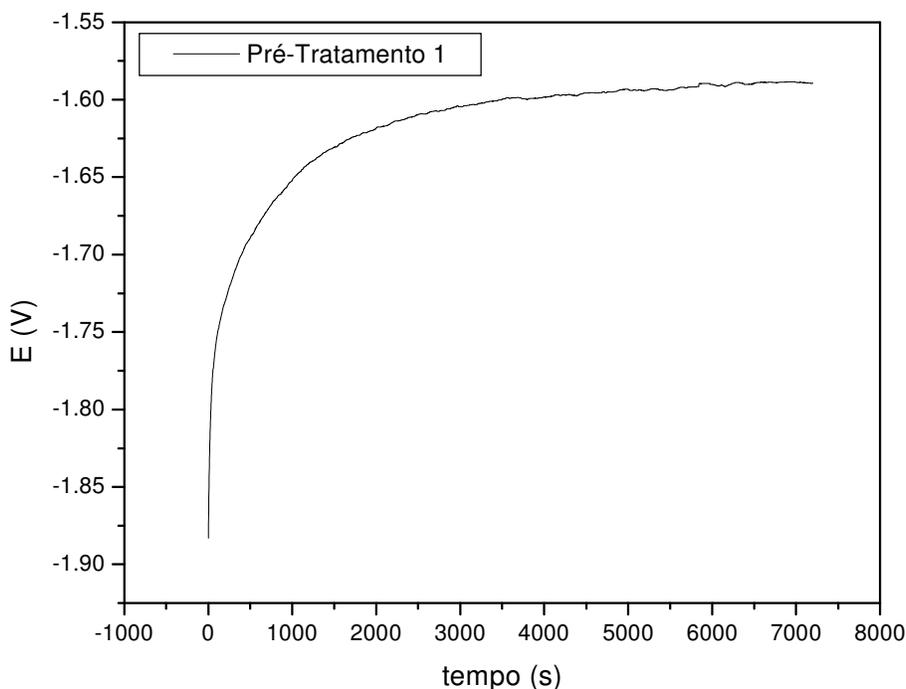
A análise da superfície foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 keV.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3. AZ91

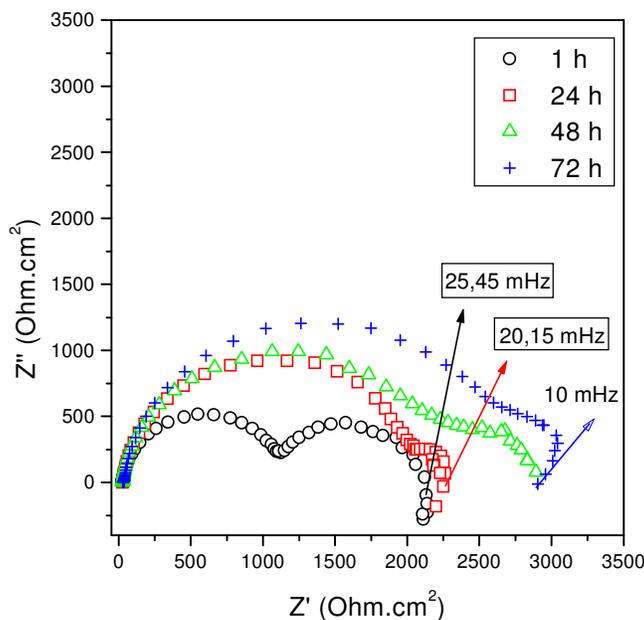
#### 3.1 LIGA NUA COM PRÉ-TRATAMENTO 1

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (PCA) a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão para a liga AZ91. Este ensaio foi realizado até 2 horas de imersão, porém observa-se a estabilização do potencial após 1 hora. Na Figura 14, vê-se que o potencial inicialmente é de -1,88 V, ocorrendo um súbito aumento e estabilizando após aproximadamente 1 hora em -1,60 V. Este comportamento indica que ocorre a formação de um filme na superfície da liga que a passiva, deslocando o potencial para valores mais positivos.



**Figura 14.** Medida de potencial de circuito aberto da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 1. Ensaio realizado durante 2 h de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6.

Medidas de impedância da liga nua foram realizadas após 1 hora de imersão (faixa de estabilidade do potencial) em solução de sulfato. A Figura 15 mostra o diagrama de impedância, na representação de Nyquist, para a liga AZ91 imersa até 72 horas em solução de sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto.



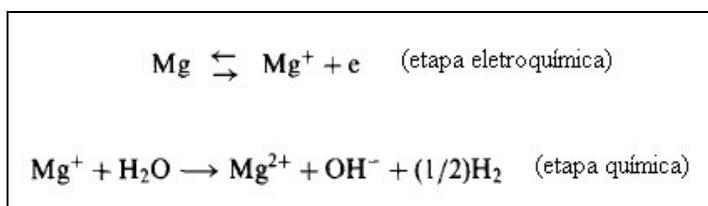
**Figura 15.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 1, após 1, 24, 48 e 72 horas de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

A resposta da impedância para a imersão da liga AZ91 em solução de sulfato é o desdobramento do arco capacitivo em mais de uma constante de tempo devido à ocorrência de processos distintos sobre a superfície da liga. A literatura<sup>8</sup> reporta que em soluções de pH neutro ocorre a formação de um filme de óxido/hidróxido na superfície do magnésio e suas ligas, que é um filme poroso e não fornece uma boa cobertura ao substrato, ocorrendo processos de dissolução na interface filme/solução e metal/solução.

Após 1 hora de imersão, o sistema é caracterizado por um arco capacitivo na região de altas frequências, um arco capacitivo na região de médias frequências e a presença de alguns pontos indutivos na região de baixas frequências. A partir de 24 horas de imersão em solução de sulfato, observam-se as mesmas constantes de tempo,

porém com o aumento do diâmetro do arco capacitivo da alta frequência, o que indica aumento da resistência. Este processo é atribuído à precipitação de produtos de corrosão na superfície do material. Dados da literatura<sup>20</sup> indicam que estes produtos consistem de Al, Mg, S e O, e são principalmente hidróxidos de magnésio, hidróxidos duplos de alumínio e magnésio e sulfatos.

Os pontos indutivos ocorrem na região de baixas frequências, sendo deslocados para frequências menores com o aumento do tempo de imersão. Na medida realizada após 1 hora de imersão no eletrólito, o primeiro ponto indutivo aparece na frequência de 25,46 mHz. Para aquela após 24 horas, a indução se dá na frequência de 20,15 mHz. Em 48 horas de imersão nesta mesma solução, não há o aparecimento de pontos indutivos. E na curva de 72 horas, há apenas um ponto indutivo na frequência de 10 mHz. A explicação para a presença de arcos indutivos para o magnésio é bastante divergente. De acordo com Song et al<sup>61</sup>, o aparecimento de pontos indutivos na região de baixas frequências está relacionado ao processo de dissolução do magnésio, em que magnésio metálico é transformado em uma espécie  $Mg^+$  metaestável através de uma etapa eletroquímica, a qual é a etapa determinante do processo (etapa lenta). Após, a espécie  $Mg^+$  metaestável reage com a água para produzir  $Mg^{2+}$ , através de uma etapa química, conforme mostra o esquema abaixo:



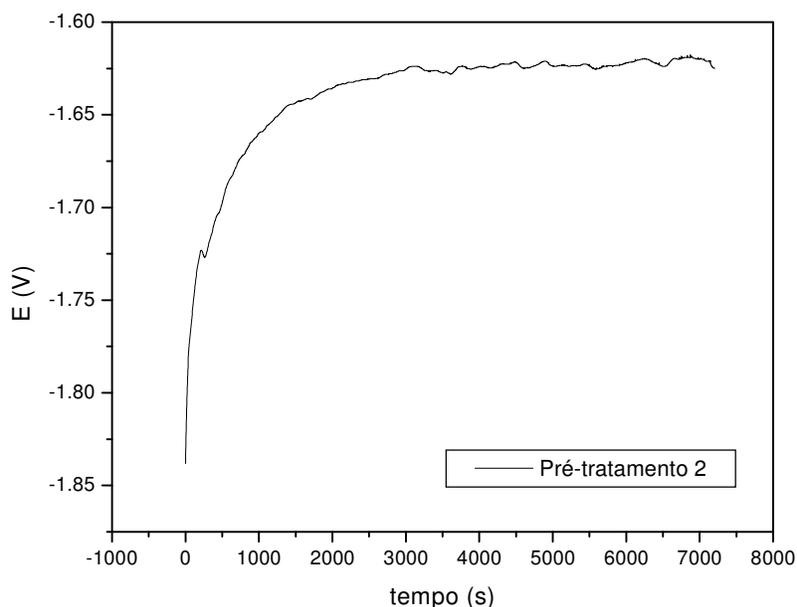
**Figura 16.** Dissolução do magnésio em solução aquosa<sup>1</sup>.

De acordo com Baril et al<sup>62</sup>, a espécie  $Mg^+$  metaestável já é formada em um processo cineticamente mais rápido, sendo o arco da média frequência atribuído à difusão desta espécie dentro do filme. Os pontos indutivos da baixa frequência foram atribuídos à relaxação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.

<sup>1</sup> Adaptado da referência <sup>61</sup>

### 3.2 LIGA NUA COM PRÉ-TRATAMENTO 2

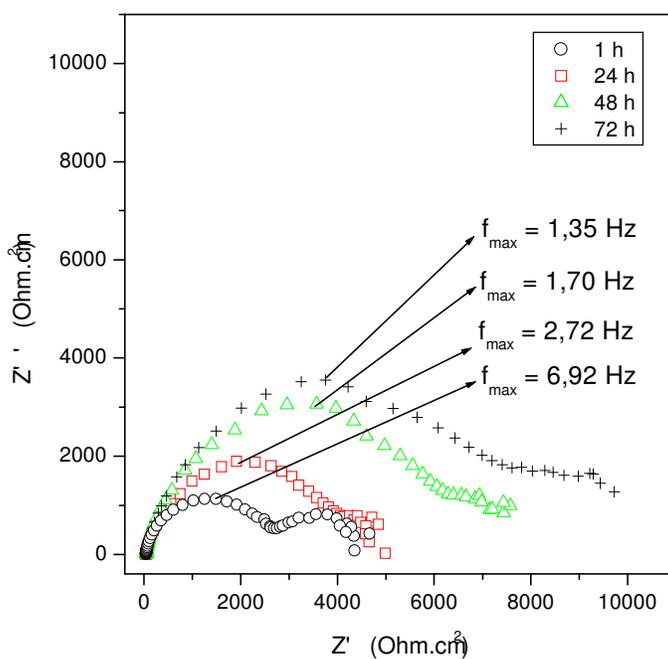
Com o intuito de obter uma superfície mais hidroxilada, o que propicia a adesão dos filmes de silanos (posteriormente apresentados), foi estudada a utilização de um pré-tratamento alcalino. Na Figura 17 é mostrada a medida do PCA *versus* tempo. O formato da curva é muito próximo daquela em que foi utilizado o pré-tratamento 1 (Figura 14), mostrando que neste caso também ocorre a formação de uma película protetora, com estabilização do potencial após aproximadamente 1 hora de imersão. Portanto, as impedâncias foram sempre realizadas para tempos maiores do que 1 hora.



**Figura 17.** Medida de potencial de circuito aberto da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2. Ensaio realizado durante 2 h de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6.

O diagrama de Nyquist na Figura 18 mostra que o pré-tratamento 2 confere maiores resistências do que o pré-tratamento 1, devido ao aumento do arco capacitivo da alta frequência, fato atribuído à formação de uma camada de hidróxido ligeiramente mais protetora. Os valores de resistência da liga nua submetida ao pré-tratamento 1 variaram de  $1,13 \times 10^3$  a  $2,76 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  de 1 para 72 h de imersão em solução de

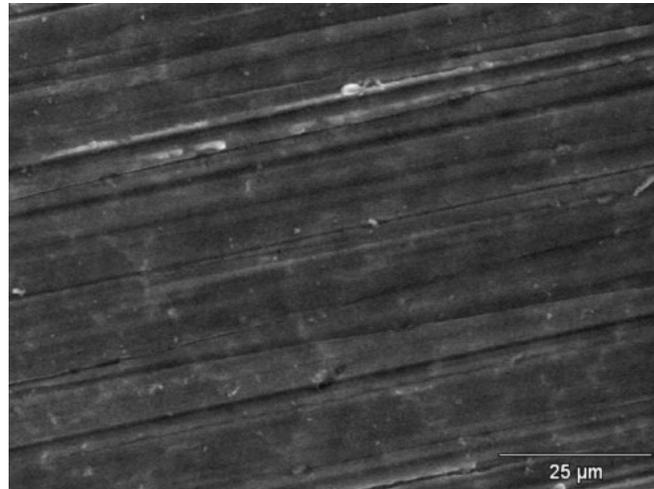
sulfato, enquanto que para a liga nua submetida ao pré-tratamento 2 essa variação foi de  $2,64 \times 10^3$  para  $7,52 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Neste caso, não foi verificado o aparecimento de pontos indutivos na região de baixa frequência. Na figura 18 são mostradas ainda as frequências máximas do arco capacitivo da alta frequência. Pode-se observar que este está sendo deslocado para frequências cada vez mais baixas, indicando uma diferença na cinética do processo, podendo estar relacionado ao caráter mais protetor do filme formado com o tempo.



**Figura 18.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2, após 1, 24, 48 e 72 horas de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

### 3.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

A análise da superfície da liga após diferentes pré-tratamentos revela uma superfície rugosa, consistente com o processo de polimento do substrato com lixas. Observa-se que o pré-tratamento 2 provoca a formação de grumos sobre a superfície da liga, e de acordo com os resultados de EDS, estes são compostos de Mg, Al e O, podendo apresentar-se na forma de óxidos e hidróxidos.



(a)



(b)

**Figura 19.** Micrografias da liga AZ91 submetida ao (a) pré-tratamento 1 e ao (b) pré-tratamento 2.

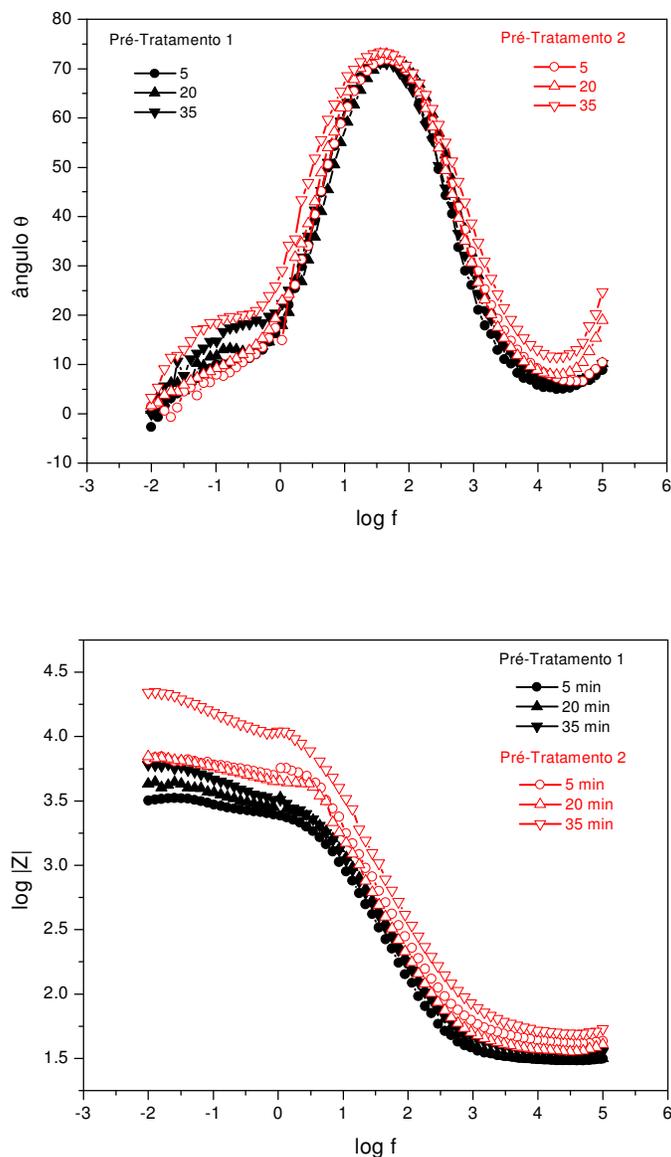
**Tabela 2.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2.

Pontos	O	Mg	Al
1 (b)	3,58	81,97	4,94
2 (b)	-	100,00	-

## 4. FILMES DE MTES

### 4.1 INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO E TEMPO DE SILANIZAÇÃO

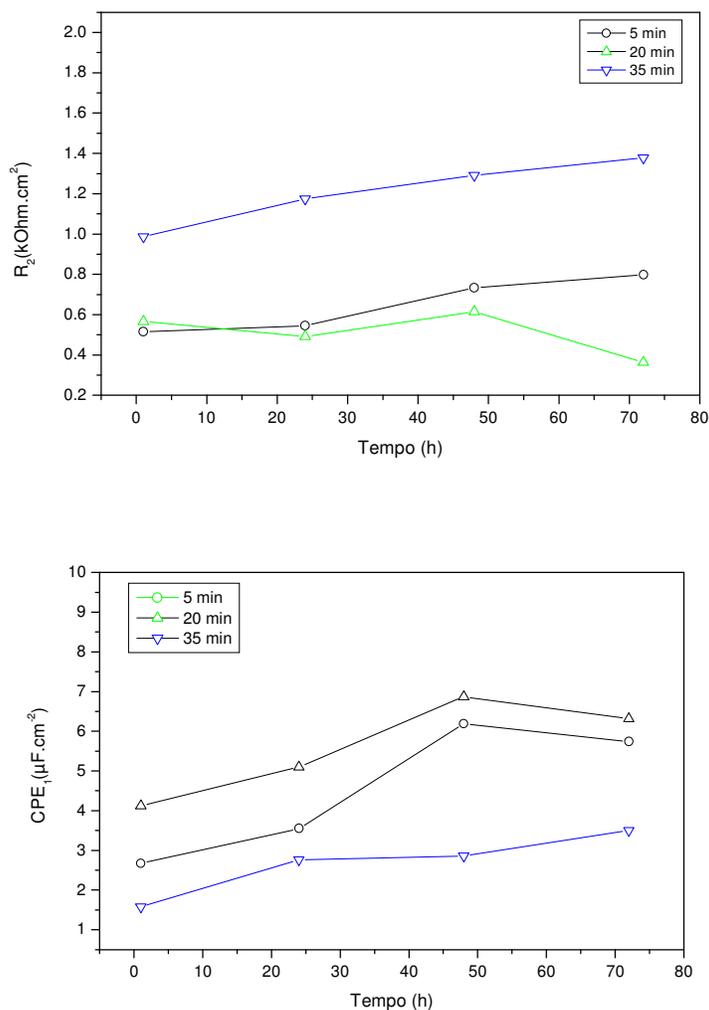
Foi estudada a influência do tempo de silanização nas propriedades anticorrosivas do filme obtido, bem como a utilização de um pré-tratamento alcalino (pré-tratamento 2). A Figura 20 apresenta o diagrama de Bode para a liga revestida com MTES por 5, 20 e 35 minutos de imersão no banho, com e sem pré-tratamento alcalino. Este ensaio foi realizado em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  após 24 horas de imersão da liga no potencial de circuito aberto. De um modo geral, verifica-se o aparecimento de duas constantes de tempo, uma em torno de 100 Hz, com um ângulo de fase próximo a  $75^\circ$ , e outra em torno de 0,1 Hz, apresentando ângulos de fase que variam de  $10^\circ$  a  $20^\circ$ . Sabe-se que a impedância no limite da baixa frequência está relacionada com a resistência à polarização do material no meio<sup>63</sup>. Assim, pode-se observar que o pré-tratamento 2 promove a obtenção de um revestimento mais protetor que o pré-tratamento 1, pois ocorre um aumento do valor da impedância total. Isto está associado à formação de um filme de hidróxido na superfície do substrato pela imersão da liga na solução alcalina, o que foi verificado pela análise de superfície da liga nua após pré-tratamento 2. Este comportamento já havia sido previsto por Pourbaix<sup>8</sup>, o qual mostra que o magnésio puro tende a formar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em pHs maiores que 12. Sabendo-se que os revestimentos à base de silanos ligam-se à superfície de metais através dos hidróxidos, a imersão da liga (a qual possui em torno de 90 % de magnésio na sua composição) nesta solução alcalina aumenta o número de hidróxidos superficiais, aumentando o número de ligações covalentes metalo-siloxanos formadas no processo de silanização.



**Figura 20.** Diagramas de Bode da liga AZ91, submetida ao pré-tratamento 1 e pré-tratamento 2, revestida com 5, 20 e 35 minutos de silanização no banho de MTES. Ensaio realizado após 24 horas de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

Para um filme apresentar bom desempenho anticorrosivo, é necessário que apresente altos valores de resistência e baixos valores de capacitância, pois estes fatores estão associados a melhores propriedades barreiras do filme<sup>29</sup>. Estes valores para os filmes de silanos, em cada tempo de imersão, foram obtidos a partir dos diagramas de impedância e estão mostrados na Figura 21 com relação ao tempo de imersão em

solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Dentre os tempos estudados, o filme de silano que apresentou melhor desempenho anticorrosivo foi aquele obtido após 35 minutos no banho de MTES, pois apresentou as maiores resistências e menores capacitâncias, indicando menor porosidade. Estes dados são consistentes com os de Zucchi et al<sup>34</sup>, que também encontraram influência no tempo de silanização, porém são contrários aos reportados por Van Ooij et al<sup>30</sup>, que afirmam que o tempo de imersão não possui qualquer influência sobre as propriedades do filme obtido.

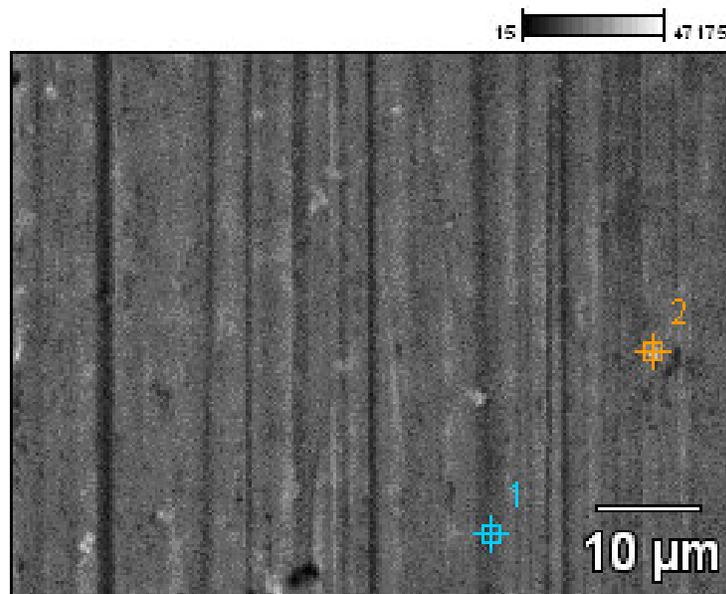


**Figura 21.** Variação de Resistência e Capacitância dos filmes de MTES, obtidos com diferentes tempos de silanização para a liga AZ91 submetida ao pré-tratamento 2, com o tempo de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

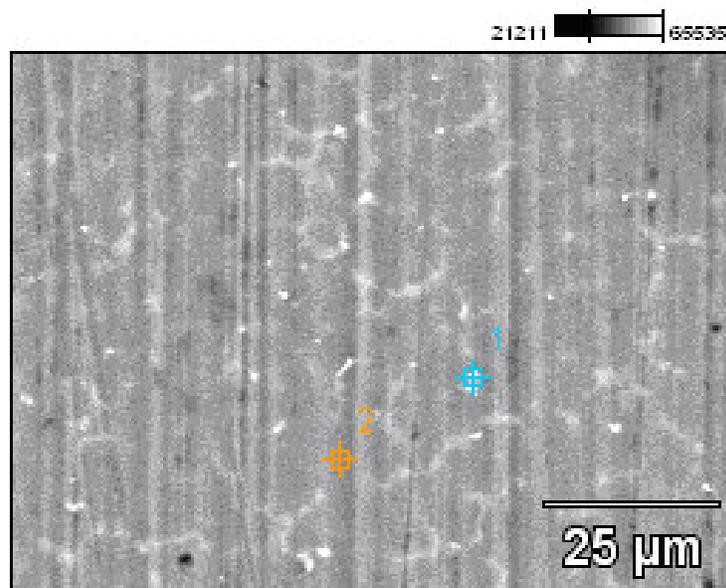
## 4.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

A análise de superfície da liga revestida com o silano foi feita antes e após imersão em solução de sulfato. Foram realizadas análises de microscopia por elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As imagens obtidas por elétrons secundários fornecem um contraste, devido à topografia do corpo de prova, graças à grande profundidade de campo do microscópio. Nas partes mais salientes do material, a energia de ionização é maior e, portanto, maior é a quantidade (intensidade) de elétrons absorvida pelo detector. Esses pontos aparecem mais claros sobre a tela da imagem, ao contrário dos pontos mais profundos. Com os elétrons retroespalhados, o sinal obtido mostra essencialmente um contraste de composição química, as fases aparecem mais ou menos claras de acordo com a média dos números atômicos dos elementos presentes. Quanto maior o número atômico (peso atômico) do elemento químico, maior é a energia elástica dos elétrons retroespalhados e, portanto, mais intenso é o sinal. Assim, quanto maior o número atômico médio de uma fase, mais clara é a imagem sobre a tela<sup>64</sup>.

Observa-se de um modo geral que o filme de silano obtido apresenta uma espessura muito fina, uma vez que ainda é possível identificar a microestrutura da liga (Figura 22 (a)). Na Figura 22 (b) observa-se uma diferença de contraste, a qual pode estar relacionada a rachaduras no filme de silano. Estas rachaduras podem ser devida a alta temperatura de cura adotada neste trabalho, ou devido à exposição à câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Isto já foi reportado por Baril et al<sup>62</sup>. Após 1 semana de imersão em solução de sulfato (Figura 23), a verificação da microestrutura fica prejudicada pois ocorre a formação de uma camada na superfície de maior espessura. Vê-se também a presença de rachaduras, neste caso podendo-se também relacionar ao processo de secagem dos corpos de prova sob ar quente após imersão na solução de sulfato. Apesar de ter havido a formação deste filme de hidróxido, o filme de silano ainda apresenta-se aderido à superfície do eletrodo após 1 semana de imersão em solução de sulfato, pois o EDS ainda detectou Si. Também foram detectados O e S, os quais podem ser atribuídos à formação de uma camada de hidróxido e de produtos de corrosão à base de sulfatos, indicando que o filme não impede totalmente o processo corrosivo da liga em meio de sulfato.



(a)

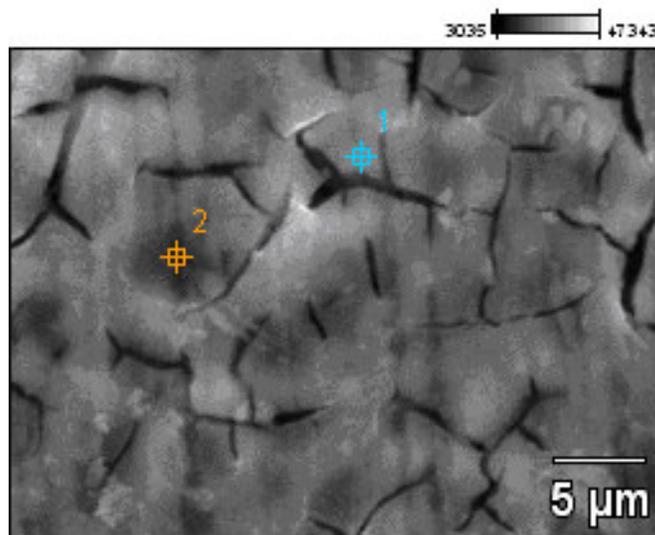


(b)

**Figura 22.** Micrografias da liga AZ91 revestida com 35 minutos de silanização em banho de MTES. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.

**Tabela 3.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga revestida com MTES.

Pontos	O	Mg	Al	Si	Mn
1(a)	-	100,00	-	-	-
2(a)	-	69,90	15,77	2,66	11,67
1(b)	4,18	73,33	13,09	1,96	7,44
2(b)	-	97,62	-	2,38	-



**Figura 23.** Micrografia da liga AZ91 revestida com 35 minutos de silanização em banho de MTES, após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.

**Tabela 4.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES após 1 semana de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.

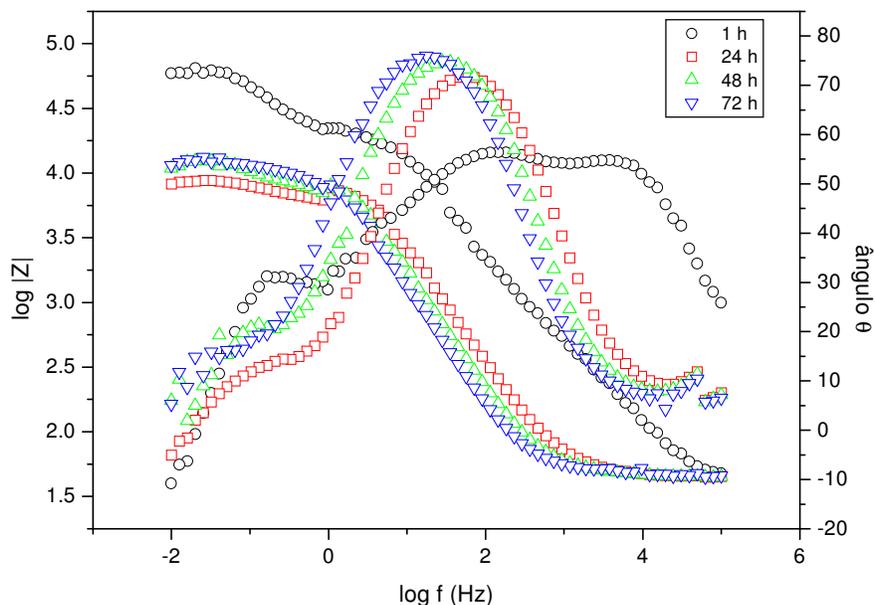
Pontos	O	Mg	Al	Si	S
1	41,19	36,11	8,04	3,39	11,27
2	19,24	71,10	-	1,66	8,00

## 5. DOPAGEM DOS FILMES COM ÍONS CÉRIO

### 5.1 DOPAGEM COM $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

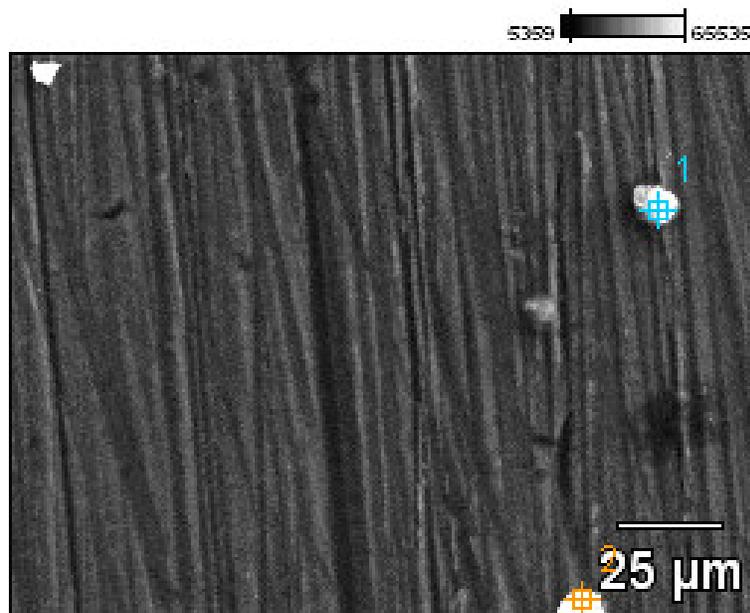
No sentido de selar alguns defeitos formados no filme de MTES durante a imersão na solução de sulfato de sódio, foi adicionada quantidade suficiente de nitrato de cério para se obter uma concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cério no banho de MTES. Após foram realizadas medidas de impedância eletroquímica com vários tempos de imersão a fim de verificar as propriedades inibidoras deste elemento terra rara.

Observa-se que este sistema apresenta diferentes comportamentos eletroquímicos (Figura 24) associados ao tempo de imersão na solução de sulfato. Na primeira hora de exposição, tem-se três constantes de tempo, duas na região de altas frequências, uma em torno de 3,8 kHz e outra centrada em 144 Hz, e uma na região de médias frequências, em torno de 208 mHz. São observados alguns pontos dispersos na baixa frequência, associados ao início da formação de um arco indutivo. A partir de 24 horas de imersão, já não se observa mais a constante na mais alta frequência, e o diagrama fica muito semelhante àquele obtido para o filme de silano sem dopagem. Verifica-se um intenso decréscimo dos valores de impedância total do sistema na região de baixas frequências de 1 h para tempos maiores de imersão. Estes fatos indicam que o filme de silano dopado com íons Ce, foi eficiente inicialmente, decrescendo os valores de resistência à polarização após 24 h de imersão.

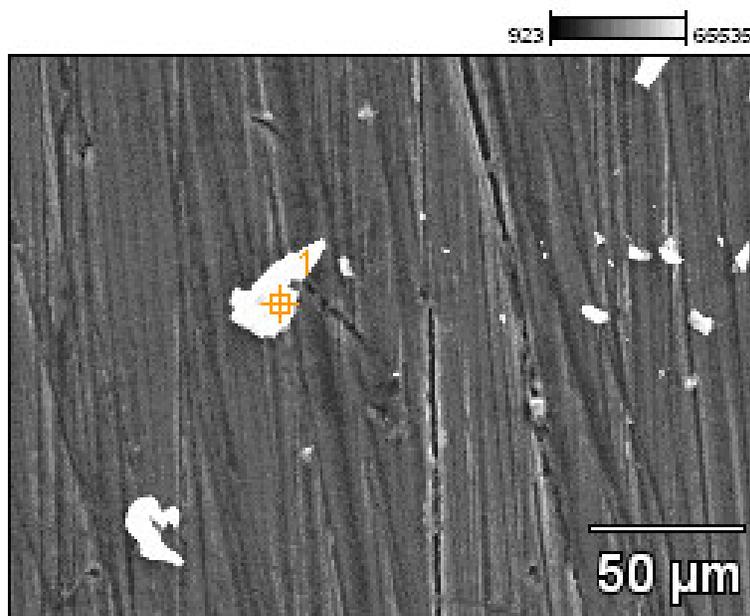


**Figura 24.** Diagramas de Bode da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.

As imagens de MEV da liga revestida com silano dopado com íons cério antes da imersão na solução agressiva estão mostradas na Figura 25. Observa-se o acúmulo de compostos na superfície, o que indica a não homogeneidade do filme. De acordo com os resultados de EDS (Tabela 5), estes compostos são ricos em C, O, Si e Ce, podendo verificar-se a incorporação dos íons Ce ao filme de silano.



(a)



(b)

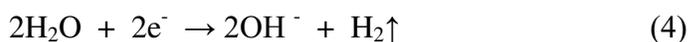
**Figura 25.** Micrografias da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  em diferentes áreas do substrato (a) e (b).

**Tabela 5.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

Pontos	C	O	Mg	Si	Ce
1(a)	36,25	16,58	3,40	43,77	-
2(a)	26,88	13,49	23,75	5,91	29,98
1(b)	11,29	-	28,90	2,16	57,65

A imagem obtida por MEV após 1 hora de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  está apresentada na Figura 26. Uma análise de EDS (Tabela 6) apresenta Ce distribuído sobre diferentes regiões da liga, pois nas regiões onde foi detectado Ce, ocorre também Mn, Zn, Mg e Al. Isto sugere que o Ce tem mobilidade dentro do filme, conforme já determinado anteriormente<sup>39</sup>. Como o Ce está presente em regiões ricas em Mn, as quais possuem um potencial mais nobre com relação à matriz, pode-se supor que estes íons deslocam-se até as regiões catódicas, onde ocorrem as reações abaixo:

- Reação de redução da água<sup>29</sup>



- Reação de redução do oxigênio molecular<sup>65</sup>:

- Reação direta em meio ácido:



- Reação indireta em meio ácido:

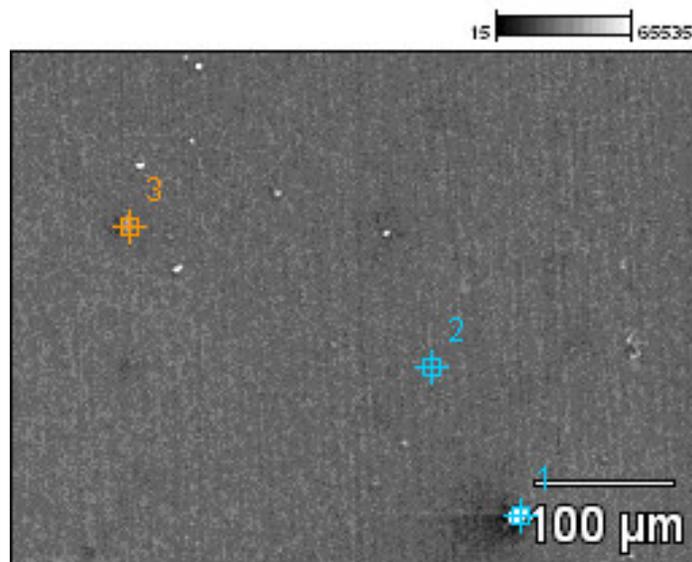


Estas reações catódicas são responsáveis pelo aumento do pH local devido à formação de íons hidroxilas. O Ce presente dentro do filme de silano pode se deslocar

até essas regiões de atividade catódica, reagindo com os íons hidroxila e formando óxidos/hidróxidos de Ce (III) e (IV), os quais precipitam sobre a superfície da liga, aumentando a sua resistência à polarização, conforme verificado pela técnica de impedância (Figura 24) e reportado na literatura para ligas de magnésio<sup>54</sup>. Desta forma, podem ocorrer as seguintes reações:



A formação de hidróxidos de cério IV é atribuída à oxidação dos íons Ce III, presentes no filme pela ação do peróxido de hidrogênio, formado na reação de redução do oxigênio molecular. É provável que a oxidação de Ce III para Ce IV ocorra no próprio banho de silano, uma vez que este apresentou uma coloração amarelada após a silanização, o que é consistente com a presença de íons Ce (IV)<sup>53</sup>. Além disso, o banho de silano apresenta pH ácido, o que promove a formação de peróxido. Sugere-se que dentro do filme de silano estão presentes não somente íons Ce trivalentes, como tetravalentes também. É reportado na literatura<sup>66</sup> que os íons Ce IV formam hidróxidos em pHs mais próximos da neutralidade, enquanto que os íons Ce III formam hidróxidos em pHs mais alcalinos, o que leva à suposição de que filmes de cério apresentam-se em duas camadas, uma mais interna, rica em Ce(OH)<sub>3</sub>, e uma camada mais externa rica em Ce(OH)<sub>4</sub>, pois imediatamente à superfície da liga, o pH é maior devido à atividade catódica, e conforme hidróxido de Ce III vai se depositando, o pH começa a diminuir dando lugar à formação de hidróxido de Ce IV.



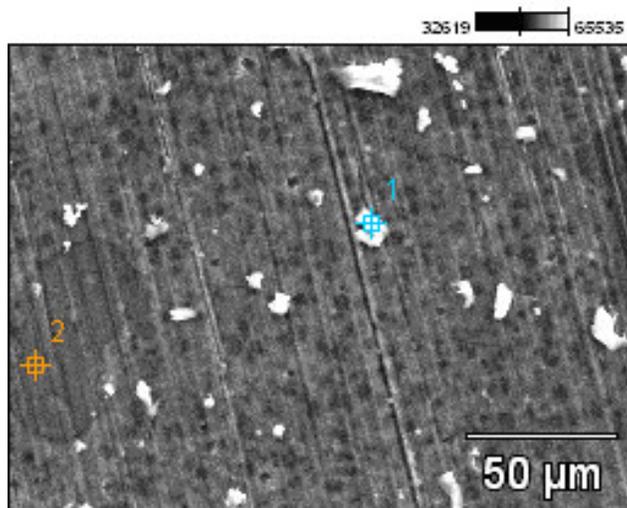
**Figura 26.** Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1 hora de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.

**Tabela 6.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1 h de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	Mn	Zn	Ce
1	50,38	11,79	5,10	1,23	25,16	-	-	4,54
2	13,61	-	74,89	1,56	1,94	-	-	-
3	15,48	8,84	54,41	6,39	7,68	2,43	0,64	4,14

Após 24 horas de imersão em solução de sulfato (Figura 27), a composição superficial obtida por EDS (Tabela 7), não apresentou C, Si e Ce, o que sugere dissolução do filme de silano com o aumento do tempo de imersão no eletrólito. O EDS apresentou S, o que revela que houve a formação de produtos de corrosão à base de enxofre, conforme mencionado anteriormente por Chen et al<sup>20</sup>. Pode-se sugerir também que ocorre formação de filme de hidróxido de Mg na superfície. Resultados semelhantes foram reportados por Kim et al<sup>55</sup>, com auxílio da técnica de XPS verificaram a presença de óxidos/hidróxidos de Mg precipitados sobre a liga protegendo as fases ricas em Al,

devido ao fato da cinética de dissolução do Mg ser maior que a do Al. Isso pode explicar o fato de não ter sido detectado Al pelo EDS.

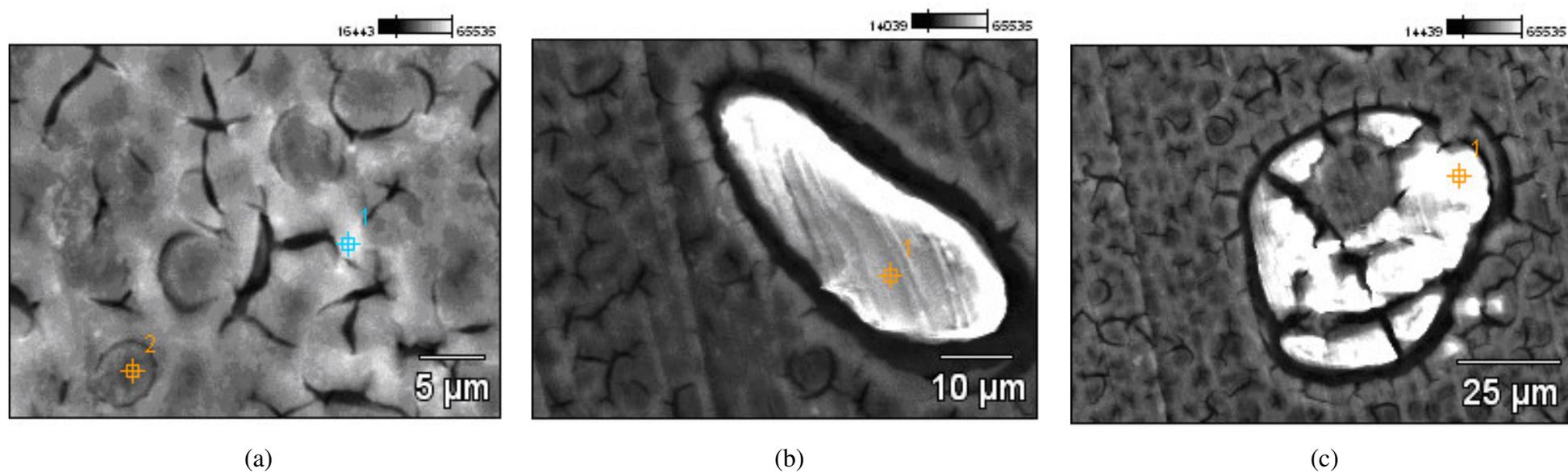


**Figura 27.** Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 24 horas de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.

**Tabela 7.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 24 horas de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

Pontos	O	Mg	S
1	33,77	33,62	32,61
2	4,90	94,73	0,37

Após 1 semana de imersão, verifica-se de acordo com a Tabela 8 que o Al tem sua concentração superficial aumentada consideravelmente, pois nesta condição já ocorre a sua dissolução, havendo precipitação de produtos de corrosão a base de Al, conforme mostrado na Figura 28. Estes dados são concordantes com os reportados na literatura<sup>20</sup>.



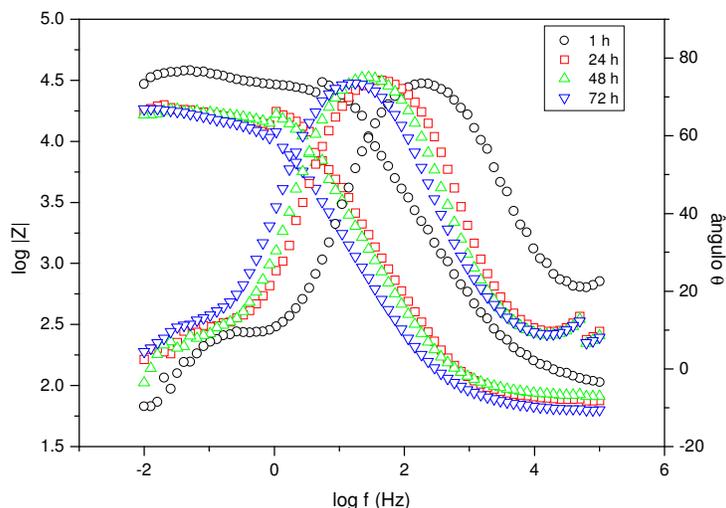
**Figura 28.** Imagens de MEV da liga revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após exposição de 1 semana em solução de sulfato. (a) (b) e (c) são diferentes áreas do substrato.

**Tabela 8.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1 semana de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

Pontos	O	Mg	Al	S
1 (a)	23,48	53,36	18,33	4,82
2 (a)	28,26	55,15	10,19	6,40
1 (b)	47,63	33,51	10,70	8,17
1 (c)	26,04	55,13	14,78	4,05

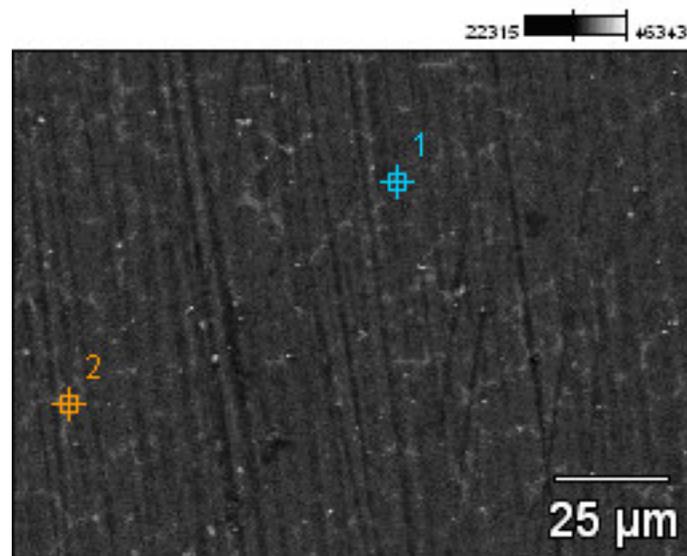
## 5.2 DOPAGEM COM $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

A fim de verificar o efeito da concentração de íons cério sobre as propriedades anticorrosivas do filme de MTES foi avaliada a adição de uma menor quantidade de cério no banho ( $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). De acordo com a Figura 29, é possível verificar que esta concentração de cério fornece uma resposta eletroquímica diferente. Para a maior concentração de cério, observa-se uma constante adicional na mais alta frequência, enquanto que a menor concentração apenas alarga a constante de tempo da alta frequência e antecipa o processo. Isto possivelmente está associado ao fato de que quando se utiliza menor concentração de Ce, este fica preso na rede do filme de silano, sendo liberado com o tempo. Quando se utiliza maior concentração de cério, o Ce além de dopar o silano, pode formar uma camada independente, possivelmente a base de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , em alguns pontos sobre a liga.



**Figura 29.** Diagramas de Bode da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.

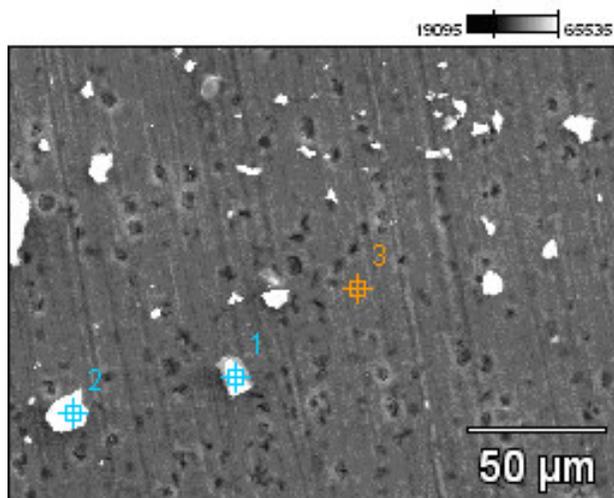
A micrografia (Figura 30) e análise de EDS (Tabela 9) revelaram um filme mais homogêneo do que quando se utilizou uma maior concentração de cério. Após 24 horas de imersão em solução de sulfato, observou-se processo corrosivo (Figura 31), com formação de produtos de corrosão a base de O e S, de acordo com a Tabela 10. Além disso, foi detectado Si sobre a superfície da liga (Tabela 11) mesmo após 1 semana de imersão em solução de sulfato (Figura 32), o que indica que o filme manteve-se mais aderido nesta condição. Sugere-se, então, que altas concentrações de cério desestabilizam a rede do silano, o que já foi reportado anteriormente<sup>67</sup>.



**Figura 30.** Micrografia por elétrons retroespalhados da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

**Tabela 9.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

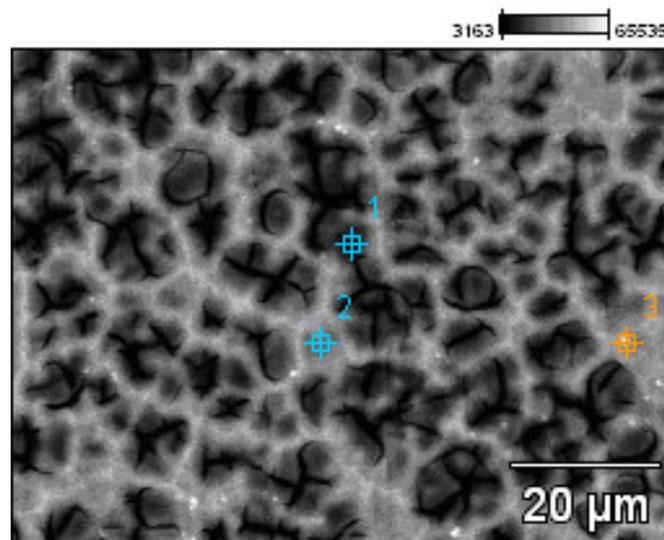
Pontos	C	Mg	Al	Si	Mn
1	9,14	56,40	15,45	2,90	16,11
2		74,21	19,90	5,89	



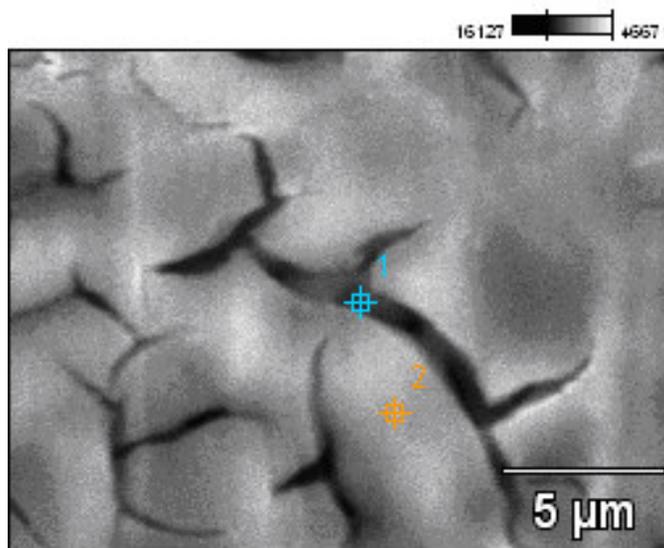
**Figura 31.** Micrografia da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  de  $Ce(NO_3)_3$  após 24 horas de imersão em solução  $Na_2SO_4$   $0,1$  mol  $L^{-1}$  pH 6 no PCA.

**Tabela 10.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  de  $Ce(NO_3)_3$  após 24 horas de imersão em solução  $0,1$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  pH 6 no PCA.

Pontos	O	Mg	Al	Si	S
1	38,85	37,07	9,01	-	15,08
2	37,90	33,45	10,52	1,16	16,98
3	3,44	93,57	-	2,98	-



(a)



(b)

**Figura 32.** Micrografias da liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1 semana de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA. (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários.

**Tabela 11.** Concentração superficial de elementos, estimada por EDS em % de peso, para a liga AZ91 revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  após 1 semana de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	S	Mn
1 (a)	37,54	27,10	26,94	5,19	1,04	2,21	-
2 (a)	-	10,62	75,86	12,74	-	0,78	-
3 (a)	-	-	57,97	27,58	-	-	14,46
1 (b)	-	28,80	49,52	11,65	2,04	7,99	-
2 (b)	-	36,45	44,20	12,24	1,25	5,86	-

## 6. ESTUDO COMPARATIVO

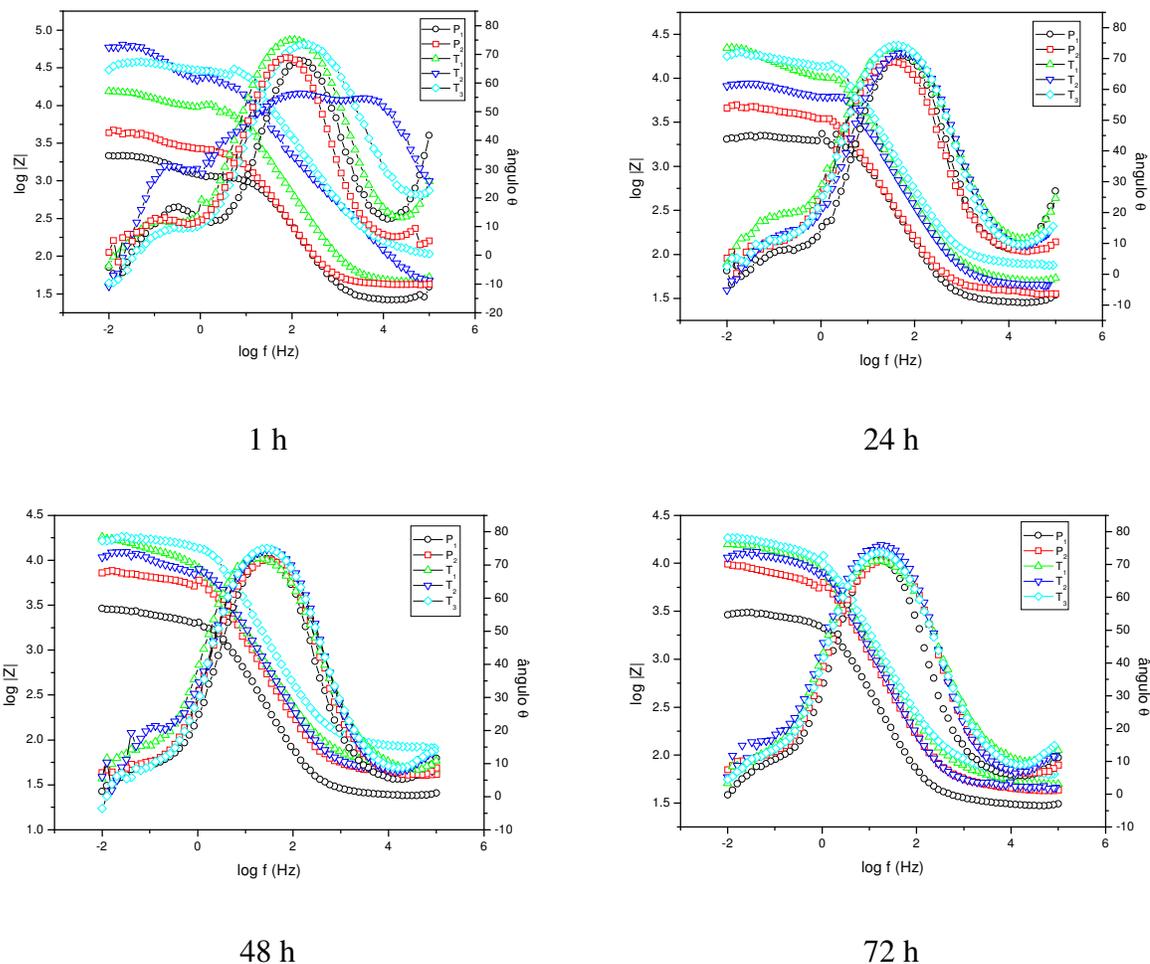
### 6.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A fim de avaliar o comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ91, submetida aos diferentes tratamentos, foi realizado um estudo sistemático dos dados experimentais utilizando a técnica de EIE através da proposição de circuitos equivalentes. Com base nos valores de resistência e capacitância dos filmes obtidos pela simulação dos diagramas, complementados pelos dados de MEV e EDS, foi proposto um modelo físico para o processo de corrosão da liga AZ91 com e sem a deposição dos filmes de MTES. Para facilitar o entendimento, os tratamentos usados foram identificados conforme mostra a Tabela 12.

**Tabela 12.** Referência aos sistemas utilizados para a liga AZ91.

Tratamento	Nome
Liga nua com Pré-tratamento 1	P <sub>1</sub>
Liga nua com Pré-tratamento 2	P <sub>2</sub>
Liga revestida com MTES	T <sub>1</sub>
Liga revestida com MTES com $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$	T <sub>2</sub>
Liga revestida com MTES com $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$	T <sub>3</sub>

A Figura 33 mostra os diagramas de impedância para todos os sistemas testados, até 72 h de imersão em solução de sulfato. Observa-se de forma geral, que todos os sistemas apresentam comportamento eletroquímico semelhante, uma vez que o diagrama de Bode é caracterizado por duas constantes de tempo, uma na alta frequência e outra na baixa frequência, apresentando pontos dispersos no limite da baixa frequência, atribuídos ao início de um comportamento indutivo.

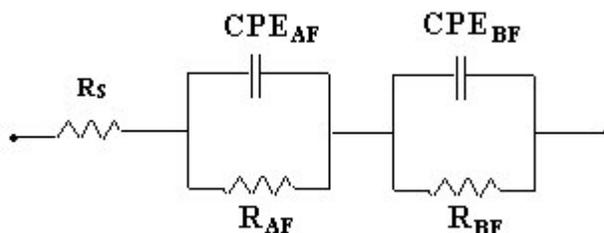


**Figura 33.** Diagramas de Bode da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 1, 24, 48 e 72 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.

O ajuste dos dados de impedância utilizando circuitos equivalentes foi realizado para a parte capacitiva dos diagramas. Os pontos indutivos no limite da baixa frequência não foram considerados, devido à alta dispersão, que não permitiu definir um arco.

As medidas de impedância para a liga nua após pré-tratamento 1 e pré-tratamento 2, imersa durante 1 hora no potencial de circuito aberto, podem ser representadas pelo circuito equivalente (mostrado na Figura 34), o qual envolve a resistência da solução ( $R_s$ ) em série com duas combinações em paralelo entre uma resistência e uma capacitância. Essas combinações foram denominadas como AF (alta frequência) e BF (baixa frequência), de acordo com a constante de tempo ( $\tau$ ) calculada. A constante  $\tau$ , dada pelo produto  $R_s C_{af}$  em unidade  $\text{s}$  é o segundo<sup>68</sup>, indica a cinética de um processo na medida de impedância. Então, quanto maior o valor de  $\tau$ , mais tempo

será necessário para a ocorrência do processo. Assim, o arco capacitivo que apresentar menor valor de  $\tau$ , sairá na região de alta frequência (uma vez que frequência é inversamente proporcional ao tempo) e o arco capacitivo com maior valor de  $\tau$  sairá na região de baixa frequência.



**Figura 34.** Circuito equivalente para a liga nua imersa em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  durante 1 hora no PCA.

De acordo com os dados fornecidos na Tabela 13, é possível atribuir cada arco capacitivo a um fenômeno na superfície da liga. Como os valores de  $R_{AF}$  estão na ordem de  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , e os valores de  $C_{AF}$  na ordem de, supõe-se que há a presença de um filme superficial. Entretanto, este filme é pouco protetor e poroso, uma vez que os valores de capacitância e resistência divergem dos valores encontrados na literatura para filmes compactos de óxidos, na ordem de  $1 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  para capacitância e  $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  para resistência<sup>69</sup>. Este comportamento já era esperado, pois na superfície da liga AZ91, tem-se reportado<sup>8</sup> a formação de um filme de hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que nada mais é que um filme de óxido que já reagiu com a água<sup>55</sup>, ou seja, a água já penetrou no filme, provocando aumento dos valores de capacitância e decréscimo dos valores de resistência. A segunda constante de tempo,  $R_{BF}CPE_{BF}$ , pode ser atribuída ao processo de corrosão da liga nos pontos onde não há filme, ou pelos poros do filme. Os pontos indutivos da baixa frequência (não considerados) podem ser atribuídos ao processo de corrosão localizada<sup>70</sup>.

**Tabela 13.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 1 h de imersão em solução de sulfato.

Dados	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	25,40	42,10
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	3,71 x 10 <sup>-6</sup>	3,81 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,92	0,91
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	1,13 x 10 <sup>3</sup>	2,64 x 10 <sup>3</sup>
τ	4,19 x 10 <sup>-3</sup>	0,010
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	8,50 x 10 <sup>-4</sup>	8,59 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	1	1
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,91 x 10 <sup>3</sup>	1,686 x 10 <sup>3</sup>
τ	1,77	1,44

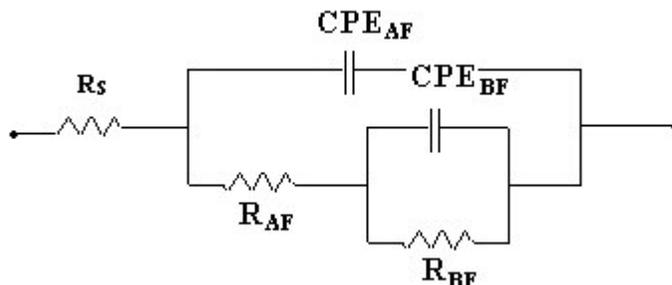
Em todos os circuitos utilizados neste trabalho as capacitâncias foram substituídas por um elemento constante de fase (CPE), devido às heterogeneidades presentes na superfície da liga, não sendo possível considerar como um capacitor ideal. A impedância capacitiva deste elemento é descrita conforme a equação<sup>70</sup>:

$$Z_{CPE} = [Q(j \omega)^n]^{-1}$$

O coeficiente Q resulta da combinação das propriedades relacionadas à superfície e às espécies eletroativas. O expoente n tem valores entre -1 e 1. Um valor igual a -1 é característico de uma indutância, um valor igual a 1 corresponde a um capacitor, um valor igual a 0 corresponde a um resistor, e um valor igual a 0,5 pode ser atribuído ao fenômeno de difusão. Entretanto, para o arco da baixa frequência, na maioria dos casos, observa-se um valor de n próximo ou igual a 1. Isto ocorre não pela presença de um capacitor ideal, mas porque o processo capacitivo está acoplado a um comportamento indutivo (devido ao processo de corrosão), o que provoca um arredondamento do arco, aumentando o valor de n.

A partir de 24 horas de imersão em solução de sulfato de sódio, observa-se um aumento do diâmetro do arco capacitivo da alta frequência (figuras 15 e 18), indicando aumento da resistência do filme. Neste caso, o circuito equivalente que melhor se ajusta

aos dados é representado na Figura 35, onde a constante de tempo da baixa frequência encontra-se em série com  $R_{AF}$ .



**Figura 35.** Circuito equivalente para a liga nua imersa a partir de 24 horas em 0,1 mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  no PCA.

**Tabela 14.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 24 h de imersão em solução de sulfato.

Dados	$P_1$	$P_2$
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	24,92	37,40
$CPE_{AF}$ ( $F.cm^{-2}$ )	$8,09 \times 10^{-6}$	$5,47 \times 10^{-6}$
$n_{AF}$	0,92	0,88
$R_{AF}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$2,10 \times 10^3$	$4,07 \times 10^3$
$\tau$	0,017	0,022
$CPE_{BF}$ ( $F.cm^{-2}$ )	$7,85 \times 10^{-3}$	$6,06 \times 10^{-4}$
$n_{BF}$	1	0,81
$R_{BF}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$0,48 \times 10^3$	$1,42 \times 10^3$
$\tau$	3,763	0,864

**Tabela 15.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 48 h de imersão em solução de sulfato.

Dados	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	24,79	42,90
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	14,70 x 10 <sup>-6</sup>	4,02 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,92	0,89
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	2,23 x 10 <sup>3</sup>	6,33 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,032	0,031
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	1,42 x 10 <sup>-3</sup>	4,56 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	0,88	0,79
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,66 x 10 <sup>3</sup>	2,01 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,937	0,857

**Tabela 16.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga nua após 72 h de imersão em solução de sulfato.

Dados	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	31,31	45,10
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	17,10 x 10 <sup>-6</sup>	5,38 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,90	0,88
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	2,76 x 10 <sup>3</sup>	7,52 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,047	0,040
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	4,77 x 10 <sup>-3</sup>	1,67 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	0,95	0,76
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,68 x 10 <sup>3</sup>	3,74 x 10 <sup>3</sup>
τ	3,244	0,625

As tabelas 14 a 16 apresentam os dados ajustados ao circuito equivalente mostrado na Figura 35 para a liga nua imersa em solução de sulfato. Verifica-se um aumento dos valores de resistência da constante de tempo da alta frequência com o aumento do tempo de imersão, fenômeno que tem sido explicado<sup>20</sup> pela formação de produtos de corrosão que precipitam sobre a superfície da liga, bloqueando os poros do filme de hidróxido. Os valores de capacitância tiveram um aumento, podendo ser

atribuído ao espessamento da camada de hidróxido, ou ao aumento da porosidade da camada (relacionada ao aumento da área) de acordo com a fórmula<sup>71</sup>:

$$d = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{C}$$

Onde  $d$  é a espessura do filme,  $\varepsilon$  é a permissividade relativa da camada,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $A$  é a área exposta e  $C$  é a capacitância.

Os valores de resistência da constante de tempo da baixa frequência tiveram um ligeiro decréscimo de 1 hora para maiores tempos de imersão, permanecendo mais ou menos constante no final de 72 horas. A resistência de polarização é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão, logo isso indica que há um aumento da corrosão da primeira hora para maiores tempos. Os valores de capacitância da baixa frequência dão uma idéia da área que sofreu corrosão, quanto maior o valor de capacitância, maior a área corroída<sup>72</sup>. Assim, também se observa um aumento da área corroída de 1 hora para maiores tempos de imersão, concordando com os valores de resistência. Em todos os casos, observam-se resistências maiores e capacitâncias menores para a liga nua submetida ao pré-tratamento 2.

Para a liga revestida com filmes de MTES, foi proposto o mesmo circuito mostrado na Figura 35, o qual é reportado na literatura para substratos revestidos com camadas de tintas<sup>68</sup> ou poliméricas<sup>72</sup>. Os valores obtidos encontram-se nas tabelas 17 a 20.

A constante de tempo da alta frequência deve-se ao filme de silano, o qual se liga a camada de hidróxido, conferindo aumento dos valores de  $R_{AF}$  e um correspondente decréscimo da  $CPE_{AF}$ , devido às propriedades barreiras do filme de silano, com relação à liga nua (Figura 33).  $R_{AF}$  pode ser entendida como a resistência do eletrólito através dos poros do revestimento e  $CPE_{AF}$  interpretada como a capacitância de um capacitor elétrico consistindo do metal e do eletrólito com a camada de silano como dielétrico<sup>68</sup>. O arco capacitivo da região de baixas frequências pode ser atribuído ao processo de corrosão que ocorre por debaixo do revestimento, devido à entrada do eletrólito através dos poros e ou defeitos do filme, conforme já relatado por outros autores<sup>34</sup>.

O comportamento eletroquímico da liga AZ91 submetida ao tratamento 2 apresentou-se diferenciado para a primeira hora de imersão, com uma constante de tempo adicional na região de altas frequências. Porém, considerou-se uma única

constante de tempo no ajuste dos dados a título de comparação dos valores de resistência e capacitância com os outros sistemas.

**Tabela 17.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 1 h de imersão em solução de sulfato.

Dados	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	45,40	30,31	112,40
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	1,24 x 10 <sup>-6</sup>	1,98 x 10 <sup>-8</sup>	1,27 x 10 <sup>-7</sup>
n <sub>AF</sub>	0,92	0,70	0,88
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	10,29 x 10 <sup>3</sup>	31,42 x 10 <sup>3</sup>	29,63 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,012	6,22 x 10 <sup>-4</sup>	3,76 x 10 <sup>-3</sup>
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	3,85 x 10 <sup>-4</sup>	4,43 x 10 <sup>-5</sup>	6,94 x 10 <sup>-5</sup>
n <sub>BF</sub>	1	1	0,97
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	4,61 x 10 <sup>3</sup>	35,80 x 10 <sup>3</sup>	8,57 x 10 <sup>3</sup>
τ	1,77	1,58	0,59

**Tabela 18.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 24 h em solução de sulfato.

Dados	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	51,70	45,70	78,30
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	2,33 x 10 <sup>-6</sup>	2,19 x 10 <sup>-6</sup>	1,49 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,92	0,89	0,90
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	11,71 x 10 <sup>3</sup>	6,60 x 10 <sup>3</sup>	15,20 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,027	0,0145	0,023
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	9,13 x 10 <sup>-5</sup>	2,36 x 10 <sup>-4</sup>	2,43 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	0,96	0,90	0,92
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	8,49 x 10 <sup>3</sup>	2,76 x 10 <sup>3</sup>	4,53 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,775	0,652	1,101

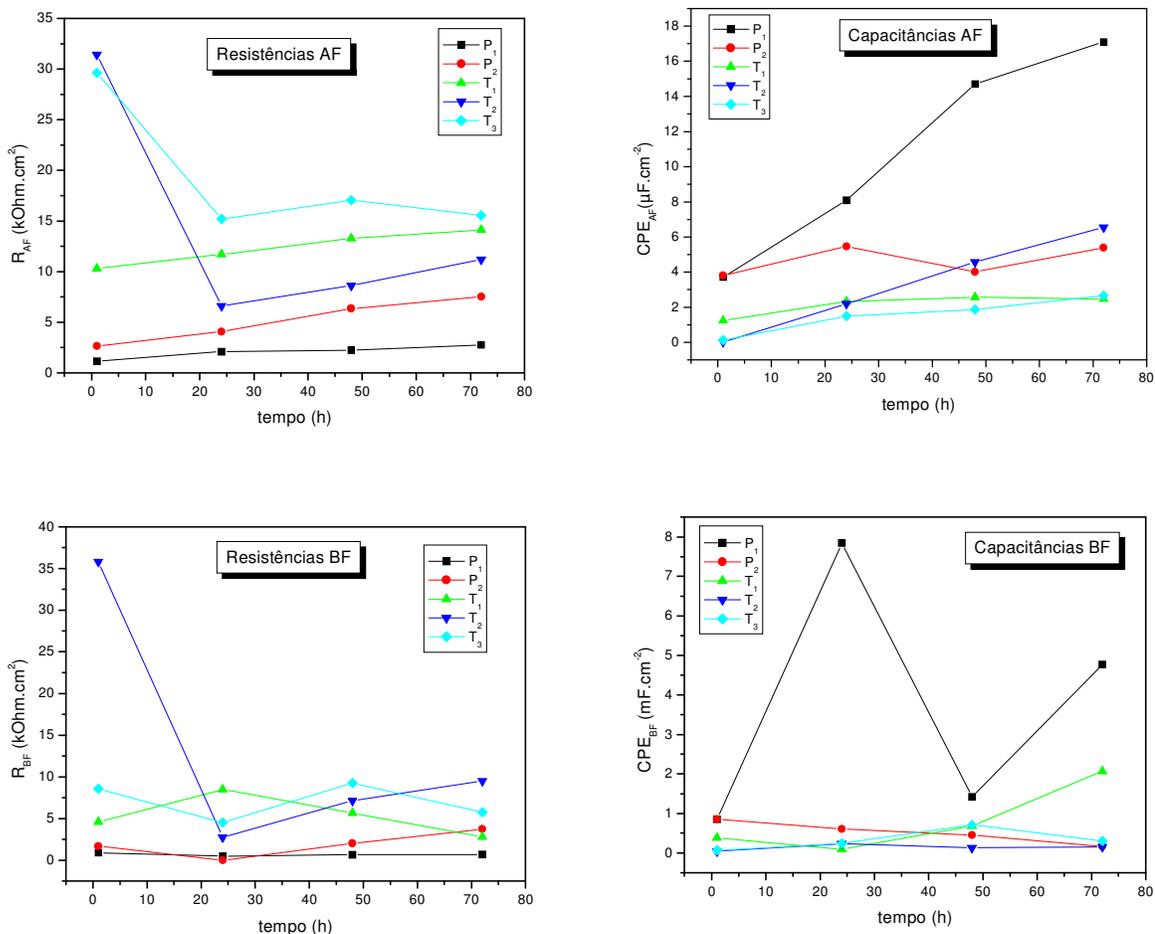
**Tabela 19.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 48 h em solução de sulfato.

Dados	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	50,30	46,30	85,90
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	2,57 x 10 <sup>-6</sup>	4,57 x 10 <sup>-6</sup>	1,87 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,85	0,92	0,90
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	13,29 x 10 <sup>3</sup>	8,62 x 10 <sup>3</sup>	17,04 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,034	0,039	0,032
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	6,83 x 10 <sup>-4</sup>	1,34 x 10 <sup>-4</sup>	7,12 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	0,97	0,87	0,93
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	5,66 x 10 <sup>3</sup>	7,14 x 10 <sup>3</sup>	9,27 x 10 <sup>3</sup>
τ	3,866	0,957	6,600

**Tabela 20.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 72 h em solução de sulfato

Dados	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	53,10	48,00	67,40
CPE <sub>AF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	2,47 x 10 <sup>-6</sup>	6,55 x 10 <sup>-6</sup>	2,67 x 10 <sup>-6</sup>
n <sub>AF</sub>	0,84	0,92	0,87
R <sub>AF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	14,11 x 10 <sup>3</sup>	11,17 x 10 <sup>3</sup>	15,53 x 10 <sup>3</sup>
τ	0,035	0,073	0,041
CPE <sub>BF</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	2,07 x 10 <sup>-3</sup>	1,54 x 10 <sup>-4</sup>	3,06 x 10 <sup>-4</sup>
n <sub>BF</sub>	1	0,80	0,69
R <sub>BF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	2,79 x 10 <sup>3</sup>	9,51 x 10 <sup>3</sup>	5,75 x 10 <sup>3</sup>
τ	5,769	1,464	1,759

A fim de visualizar melhor os dados de resistência e capacitância dos tratamentos e pré-tratamentos, estes foram plotados em um gráfico *versus* tempo de imersão e estão mostrados na Figura 36.

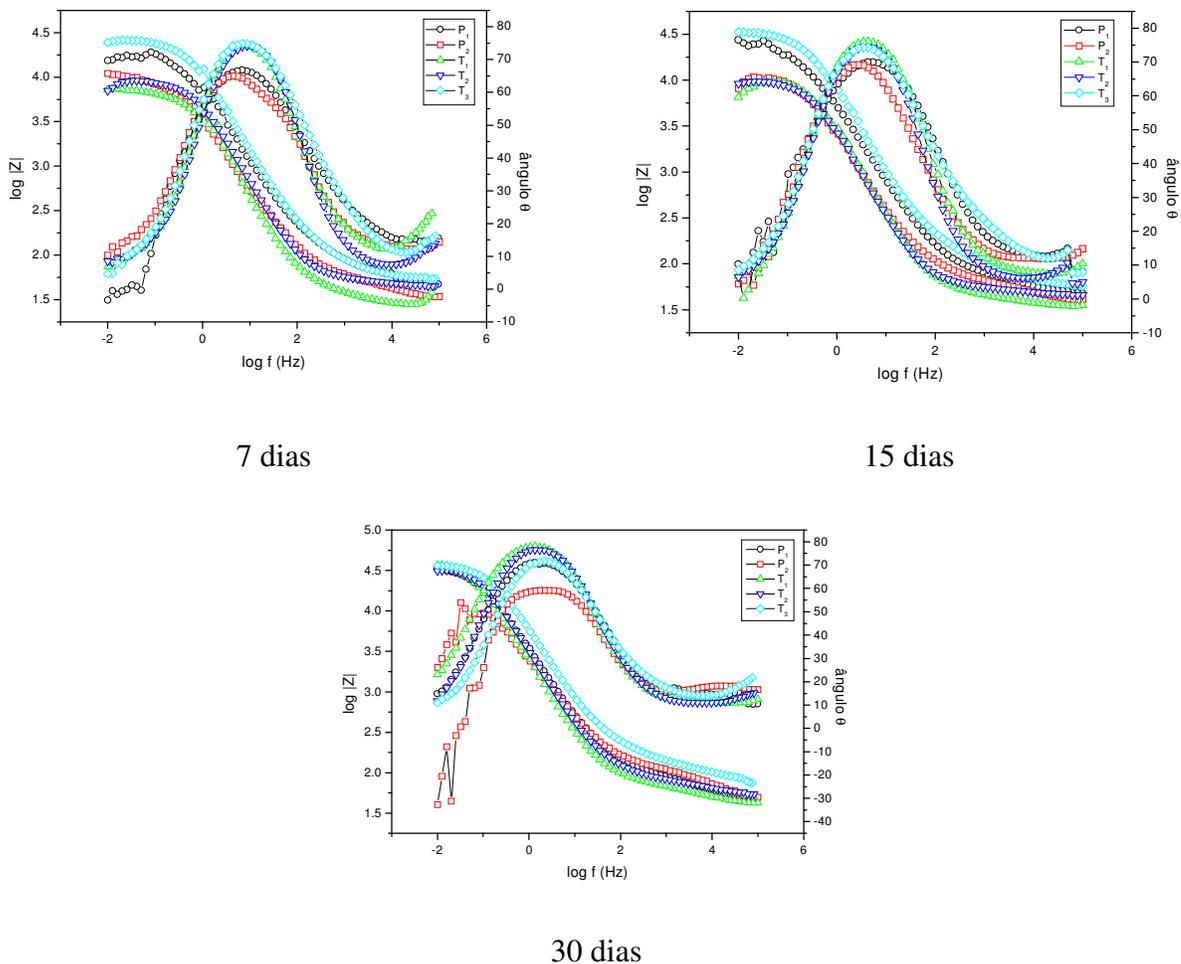


**Figura 36.** Resistências e capacitâncias da alta e da baixa frequência para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos até 72 horas de imersão no potencial de circuito aberto em solução de sulfato.

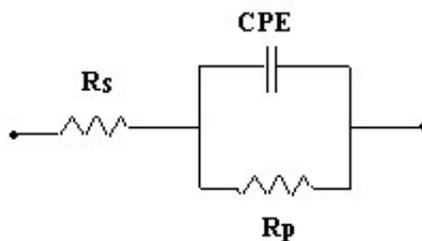
Pode-se observar que o filme de silano, conforme dito anteriormente, aumenta os valores de resistência e diminui os valores de capacitância da constante de tempo da alta frequência, devido às propriedades barreiras do filme de silano. Verifica-se que a adição de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  confere bons resultados na primeira hora de imersão, porém após ocorre uma desestabilização da rede de silano, havendo um decréscimo dos valores de  $R_{AF}$  e conseqüente aumento de  $CPE_{AF}$ . Quando o filme é dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  apresenta, os maiores valores de resistência e menores valores de capacitância nas condições testadas. Assim, este filme foi o que apresentou melhor proteção à corrosão à liga de magnésio AZ91.

A constante de tempo da baixa frequência, atribuída ao processo de corrosão que ocorre por debaixo do revestimento devido a entrada de eletrólito pelos poros e/ou defeitos do filme, apresenta maiores valores de resistência para a liga revestida com tratamento 3, entretanto não se verificou grandes variações nos valores de capacitância. Após 72 horas, os valores de capacitância indicam que a liga nua apresenta uma área corroída maior do que os demais tratamentos, mostrando a eficiência do revestimento de silano. As flutuações observadas nos gráficos são atribuídas à processos concorrentes de precipitação de produtos de corrosão e dissolução da camada de silano e aumento da porosidade.

Para maiores tempos de imersão, acima de 7 dias em solução de sulfato, observa-se uma sobreposição das duas constantes de tempo, resultando a simulação dos dados experimentais no circuito equivalente mostrado na Figura 38.  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$  a resistência de polarização e CPE um elemento constante de fase, que substitui a capacitância total. Assim, o circuito utilizado para ajustar os dados envolve uma única constante de tempo, a qual engloba todos os processos que ocorrem na superfície do substrato.



**Figura 37.** Diagramas de Bode da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 7, 15 e 30 dias de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6 no PCA.



**Figura 38.** Circuito equivalente proposto para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos a partir de 7 dias de imersão no potencial de circuito aberto em solução de sulfato.

Observa-se de uma maneira geral que os valores de resistência para a liga nua tiveram um intenso aumento, enquanto que os valores de resistência da liga revestida diminuíram. Isto pode estar associado ao fato de que o filme de silano começa a perder sua eficiência pela entrada de água, o que faz diminuir estes valores<sup>72</sup>, enquanto que na liga nua ocorre um aumento do processo de corrosão, aumentando a quantidade de produtos de corrosão na sua superfície, que acabam bloqueando os poros e mascarando os resultados eletroquímicos.

**Tabela 21.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 7 dias em solução de sulfato.

Tratamento	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	CPE ( $\mu F.cm^{-2}$ )	n	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )
P <sub>1</sub>	65,4	1,73	0,78	22,15
P <sub>2</sub>	39,50	2,76	0,74	11,74
T <sub>1</sub>	33,2	13,89	0,87	7,25
T <sub>2</sub>	49,8	9,85	0,88	9,43
T <sub>3</sub>	61,4	2,33	0,83	28,15

**Tabela 22.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 15 dias em solução de sulfato.

Tratamento	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	n	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
P <sub>1</sub>	61,20	3,20	0,79	30,96
P <sub>2</sub>	49,20	6,60	0,77	15,12
T <sub>1</sub>	41,10	20,76	0,89	11,08
T <sub>2</sub>	50,90	22,07	0,89	10,24
T <sub>3</sub>	70,40	2,83	0,81	36,60

**Tabela 23.** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para a medida de impedância da liga revestida após 30 dias em solução de sulfato.

Tratamento	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	n	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
P <sub>1</sub>	71,30	5,49	0,79	39,20
P <sub>2</sub> *	-	-	-	-
T <sub>1</sub>	57,90	18,20	0,86	51,90
T <sub>2</sub>	70,20	12,60	0,85	39,70
T <sub>3</sub>	105,4	2,73	0,79	42,2

\* Dados não simulados devido à dispersão dos pontos.

## 6.2 MODELO FÍSICO

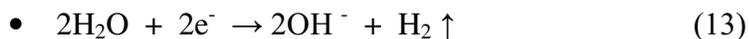
Com base nos resultados de EIE, MEV-EDS e relatos da literatura, foi proposto um modelo para o comportamento da liga AZ91 em meio de sulfato. Primeiramente, é apresentado um modelo para a liga nua e, posteriormente para a liga com o tratamento de silano.

As principais reações envolvidas nestes processos são:

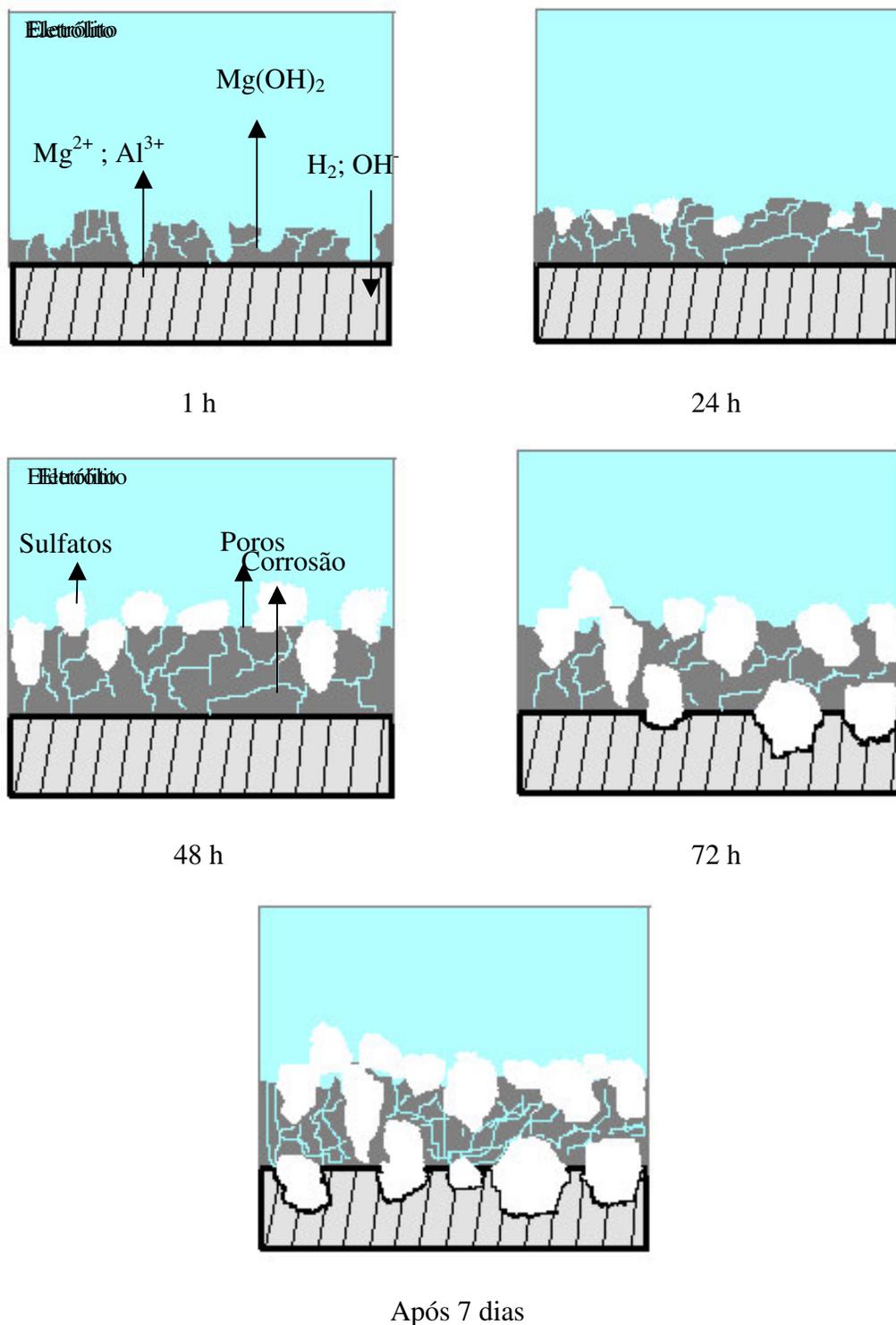
Reações Anódicas:



Reações Catódicas:



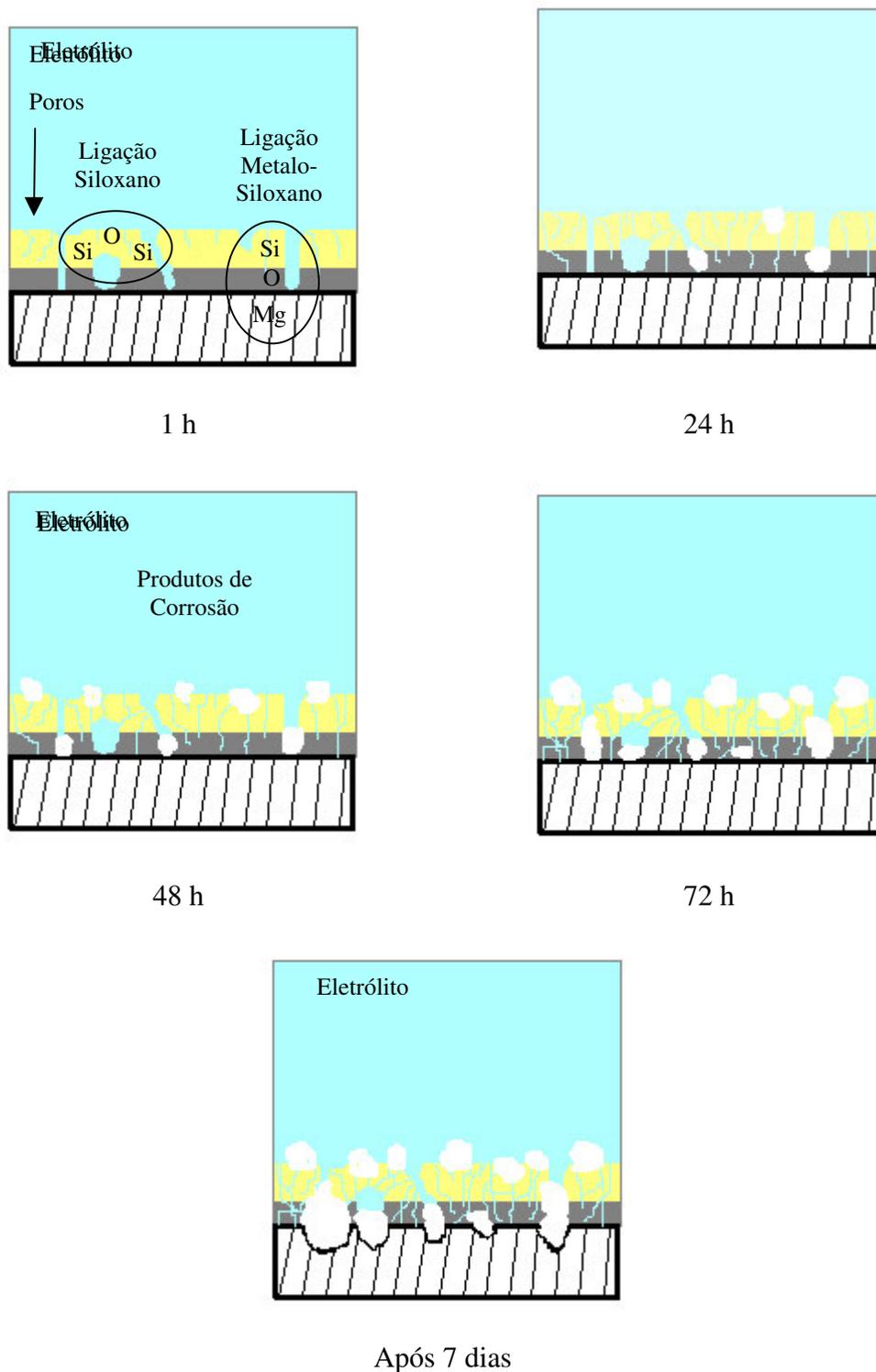
Verifica-se na superfície da liga a formação de um filme poroso, de hidróxido de magnésio, através do qual ocorre a penetração do eletrólito, provocando a dissolução do magnésio e do alumínio presentes na matriz e nas fases intermetálicas. As reações anódicas são provocadas pelas reações de redução, as quais geram hidrogênio molecular e íons hidroxila, que alcalinizam a região localmente, provocando um espessamento da camada de hidróxido. Quando quantidade suficiente de Mg e Al são dissolvidas, atinge-se o produto de solubilidade dos produtos de corrosão (provavelmente  $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , conforme mencionado na literatura<sup>20</sup>), os quais precipitam na superfície da liga, permitindo um aumento da resistência da constante de tempo da alta frequência ( $R_{AF}CPE_{AF}$ ). Entretanto, este comportamento não confere uma melhora das propriedades barreiras desta camada natural, pois estes produtos de corrosão estão incrustados na superfície da liga, causando corrosão, conforme mostra a Figura 39.



**Figura 39.** Modelo físico para a liga nua imersa em solução de sulfato no potencial de circuito aberto.

Para a liga revestida com o filme de silano, tem-se um aumento das propriedades barreiras, porém o processo de corrosão não foi completamente impedido, devido a esta

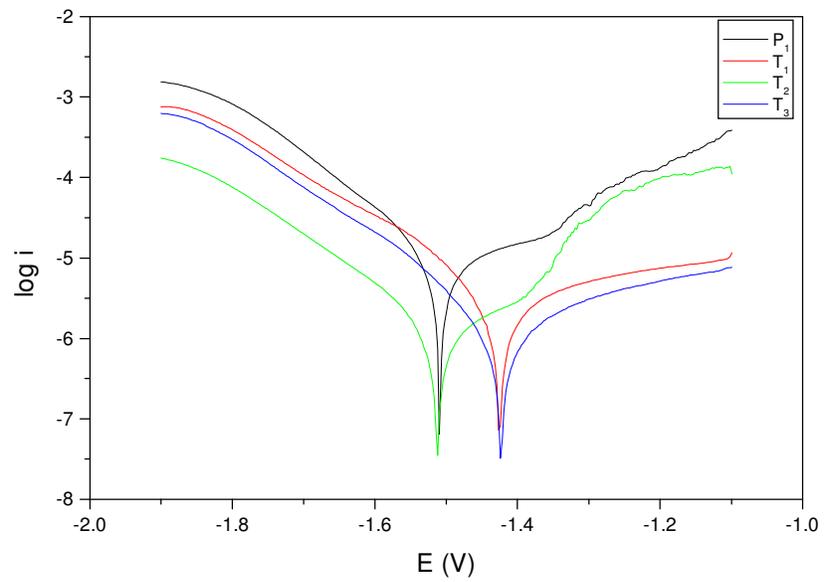
camada de silano apresentar poros e/ou defeitos. Contudo, o processo de corrosão não é tão acentuado como da liga nua.



**Figura 40.** Modelo físico para a liga revestida com MTES imersa em solução de sulfato no potencial de circuito aberto.

### 6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados com amostras da liga AZ91 submetidas aos tratamentos. A Figura 41 mostra as curvas de polarização realizadas após 24 horas de imersão das amostras em solução de sulfato. Observa-se que o potencial de corrosão para a liga nua foi em torno de -1,5 V, havendo um deslocamento deste para valores mais positivos após a aplicação do silano, evidenciando o caráter protetor deste revestimento. Entretanto, após a aplicação de silano, o potencial de corrosão permaneceu na zona ativa. A adição de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de íons cério ao MTES provoca o deslocamento do potencial para valores mais negativos, o que pode ser atribuído à atuação do cério como um inibidor catódico, o que também é observado pelo decréscimo de correntes catódicas, conforme relatado na literatura<sup>39</sup>. Quando se adiciona  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de íons cério ao MTES, não se observa o deslocamento do  $E_{\text{corr}}$ , pois o cério neste caso pode estar preso na matriz de silano, ou seja, não ocorre a formação de uma camada de conversão de cério independente da camada do silano. Assim, o comportamento eletroquímico neste caso ( $T_3$ ) frente à polarização, é determinado pelo silano, o que também explica a semelhança com a curva  $T_1$ . Com relação às correntes anódicas, pode-se observar que em todos os casos, a presença do filme de MTES diminui a velocidade de corrosão com relação à liga nua. Conforme já constatado pela técnica de EIE (Figura 37), o tratamento 2 é eficiente para pequenos tempos de imersão diminuindo após 1 hora a sua eficiência, devido à dissolução da camada de silano. A Figura 41 leva a observação deste fenômeno uma vez que a densidade de corrente anódica para o tratamento 2 é pequena porém logo atinge o potencial de pite, devido a um súbito aumento na densidade de corrente<sup>73</sup>, indicando uma deficiência nas propriedades protetoras deste filme, o que pode ocorrer pela desestabilização da rede de silano, conforme mencionado anteriormente por Trabelsi et al<sup>67</sup>.



**Figura 41.** Curvas de Polarização para a liga AZ91 com os diferentes tratamentos na faixa de potencial de -1,9 a -1,1 V.

## CONCLUSÕES

1. A liga de magnésio AZ91 imersa em meio de sulfato de sódio forma uma camada de hidróxido, a qual é porosa e apresenta baixa resistência à corrosão.
2. Com o aumento do tempo de imersão em solução de sulfato ocorre espessamento da camada de hidróxido de magnésio, havendo a formação de produtos de corrosão constituídos principalmente de magnésio, alumínio e enxofre. Estes resultados foram confirmados pelo aumento das resistências associadas à constante de tempo da alta frequência, que envolve a camada de hidróxido.
3. A eficiência do tratamento à base de MTES sobre a liga de magnésio AZ91 é favorecida quando é realizado o pré-tratamento alcalino, uma vez que este aumenta o número de íons hidróxido superficiais, aumentando o número de sítios para a adesão do filme. Os filmes de MTES permaneceram aderidos à superfície da liga após 1 semana de imersão em solução de sulfato, o que foi constatado pela detecção de Si por EDS .
4. Verificou-se que o tempo de silanização tem influencia sobre as propriedades do filme de MTES obtido. Nas condições usadas neste trabalho, 35 minutos de imersão no banho de MTES permitiu a formação de filmes de menor porosidade e maior resistência.
5. A incorporação de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  ao banho de MTES forma filmes bastante heterogêneos na superfície da liga AZ91, apresentando acúmulo de compostos ricos em Si e Ce regiões distintas. Inicialmente, este filme confere alta resistência à polarização, apresentando uma resposta diferenciada na impedância de 1 hora de imersão em solução de sulfato, com uma constante de tempo adicional na mais alta frequência, atribuída a um filme de cério independente do filme de silano. O aumento do tempo de imersão em solução de sulfato acarreta a dissolução deste filme, processo relacionado à desestabilização da rede de siloxano.

6. A adição de  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  ao banho de MTES apresentou comportamento eletroquímico distinto ao observado para maior concentração de íons cério. Para tempos de imersão maiores que 24 horas em solução de sulfato, os valores de resistência permaneceram altos e os de capacitância baixos, evidenciando as propriedades barreiras do filme. A concentração de  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  é ideal para que os efeitos benéficos do cério possam ser observados sem prejudicar a estabilidade do filme de MTES. Além disso, as análises de MEV-EDS mostraram que o filme de MTES permaneceu aderido após 1 semana de imersão em solução de sulfato, e os filmes nesta condição mostraram-se mais homogêneos, sem a presença de acúmulos sobre alguns pontos na liga.

7. A análise dos dados de EIE permitiu a proposição de um circuito equivalente para a liga AZ91 revestida envolvendo a resistência da solução em série com duas constantes de tempo (RCPE) uma na alta frequência e outra na baixa, para imersões de até 72 horas em solução de sulfato, sendo CPE um elemento constante de fase que substitui o valor de capacitância. A constante de tempo na alta frequência foi atribuída ao revestimento e a da baixa frequência aos processos faradaicos na liga. Para tempos maiores que 7 dias de imersão em solução de sulfato, o circuito proposto envolve apenas uma constante (RCPE) associada à capacitância total do sistema e à resistência de polarização.

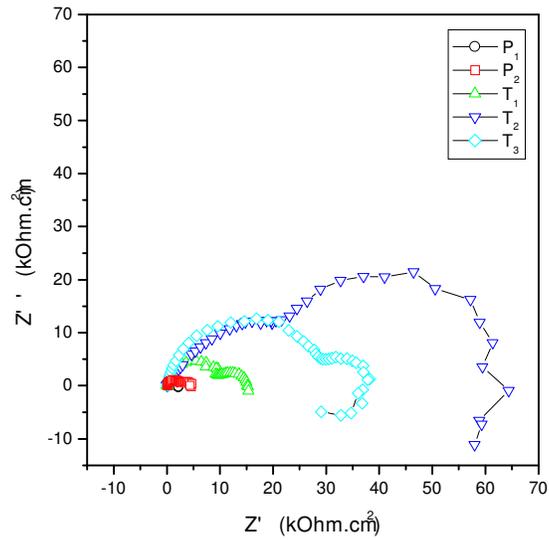
8. Curvas de polarização realizadas para a liga revestida com MTES dopado com  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  mostraram a desestabilização da rede de siloxano, devido a uma antecipação no potencial de pite para este caso.

9. Curvas de polarização realizadas para a liga revestida com MTES dopado com  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$  mostraram que a adição de menores quantidades de íons cério ao filme de silano permite que este se comporte de forma semelhante ao filme sem dopagem, devido ao formato das curvas serem muito próximas. A adição de cério nesta concentração promoveu um ligeiro decréscimo de correntes anódicas e catódicas, não permitindo a formação de pites no tempo de ensaio.

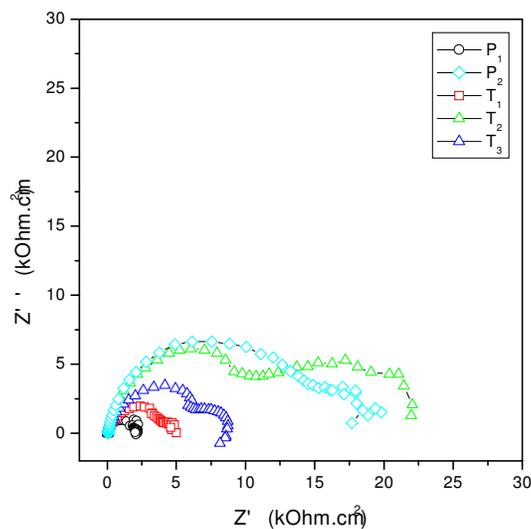
10. Dentre os tratamentos testados, o melhor tratamento para esta liga é a deposição de um filme de MTES 4 % em volume, com adição de  $\text{Ce(NO}_3)_3$  na concentração de

$6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre uma superfície pré-tratada com hidróxido de sódio, podendo-se atingir resultados satisfatórios de resistência e capacitância do filme nos tempos de imersão testados neste trabalho.

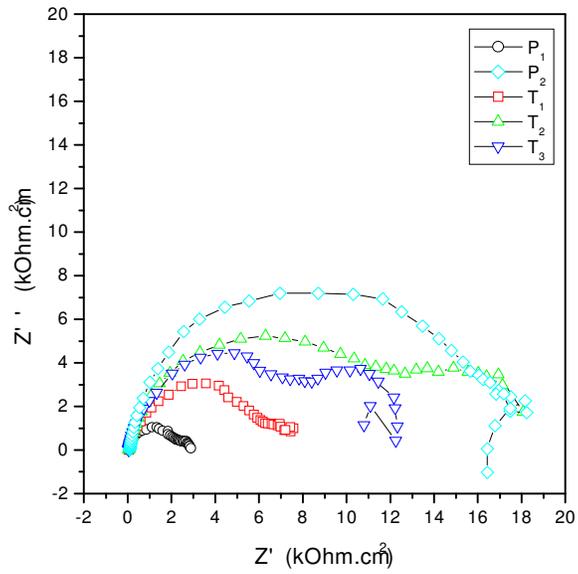
**ANEXO**  
**ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA REPRESENTADOS EM DIAGRAMA DE NYQUIST**



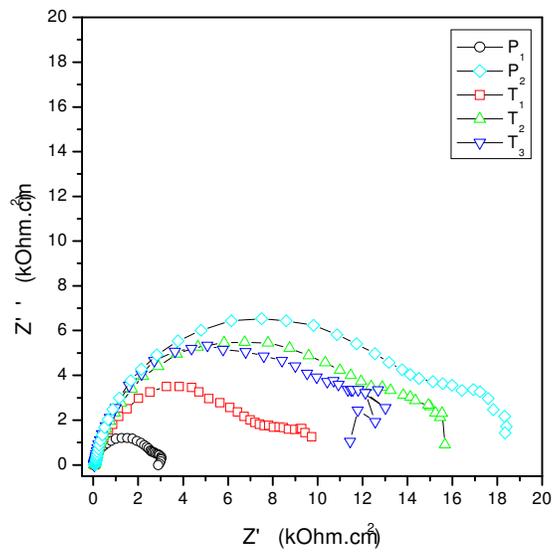
**Figura 42.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 1 hora de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.



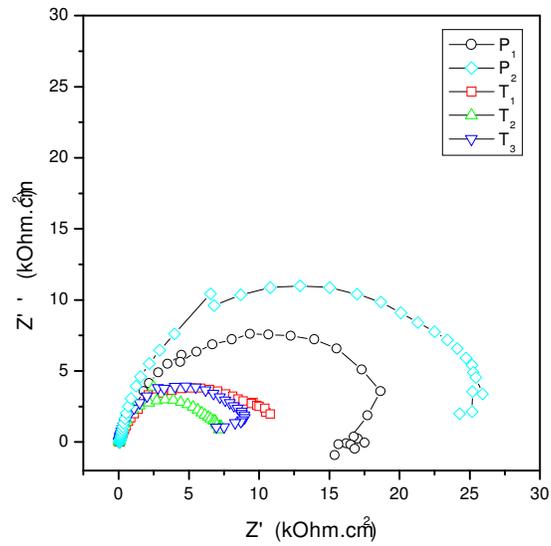
**Figura 43.** Diagrama de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 24 horas de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.



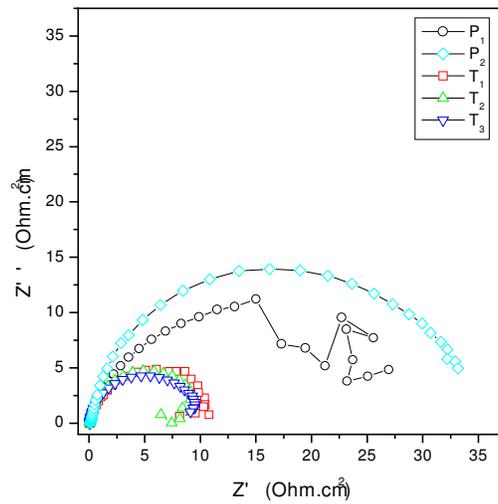
**Figura 44.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 48 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.



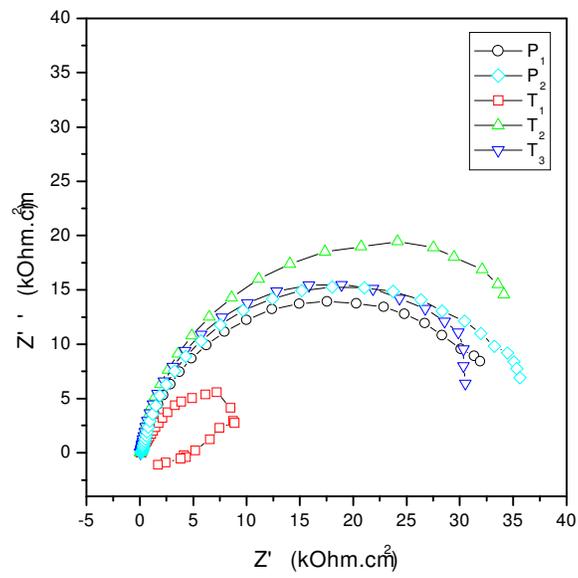
**Figura 45.** Diagrama de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 72 horas de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.



**Figura 46.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 7 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.



**Figura 47.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 15 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 6 no PCA.



**Figura 48.** Diagramas de Nyquist da liga AZ91 submetida aos diferentes tratamentos, após 30 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6 no PCA.

**REFERÊNCIAS**

- <sup>1</sup> F. Rosalbino; E. Angelini; S. De Negri, A. Saccone; S. Delfino; *Intermetallics* 14 (2006) 1487-1492
- <sup>2</sup> A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, R.A. Mantz; *Thin Solid Films* 514 (2006) 174–181
- <sup>3</sup> L. Čížek, M. Greger, L. Pawlica, L.A. Dobrzański, T. Tański; *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 466-471
- <sup>4</sup> A.J. López, A. Ureña, M.D. López, J. Rams; *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3755–3763
- <sup>5</sup> S.K. Poznyak, M.L. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K.A. Yasakau, M.G.S. Ferreira; *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 226–235
- <sup>6</sup> M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3084– 3094
- <sup>7</sup> J.E. Gray, B. Luan; *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 88–113
- <sup>8</sup> M. Pourbaix.; *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Paris, p. 139-145, **1963**.
- <sup>9</sup> F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli; *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:195–204
- <sup>10</sup> A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina; *Corrosion Science* 50 (2008) 823–834
- <sup>11</sup> G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang; *Corrosion Science* 40 N° 10 (1998) 1769-1791
- <sup>12</sup> H. Hoche, C. Blawert, E. Broszeit, C. Berger; *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 223– 229
- <sup>13</sup> C.R. Weber, G. Knörschild, L.F.P. Dick; *J. Braz. Chem. Soc.*; Vol. 14, No 4 584-593, **2003**
- <sup>14</sup> P. Volovitch, J.E. Masse, A. Fabre, L. Barrallier, W. Saikaly; *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4901–4914
- <sup>15</sup> Z.Y. Nan, S. Ishihara, T. Goshima; *International Journal of Fatigue* 30 (2008) 1181–1188
- <sup>16</sup> N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song, K.U. Kainer; *Materials Science and Engineering A* 466 (2007) 18–31
- <sup>17</sup> Z. Rong-chang, Z. Jin, H. Wei-jiu, W. Dietzel, K.U. Kainer, C. Blawert, Ke Wei; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (2006) s763 - s771
- <sup>18</sup> S. L. Sin, D. Dubé, R. Tremblay; *Materials Characterization* 58 (2007) 989–996

- <sup>19</sup> N. S. McIntyre, C. Chen; *Corrosion Science* Vol 40 No 10 pp 1697-1709 (1998)
- <sup>20</sup> J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3299–3309
- <sup>21</sup> H. Altun, S. Sen; *Materials and Design* 25 (2004) 637–643
- <sup>22</sup> De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn; *Progress in Organic Coatings* 59 (2007) 224–229
- <sup>23</sup> A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken; *Thin Solid Films* 441 (2003) 76–84
- <sup>24</sup> A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken; *Thin Solid Films* 384 (2001) 37-45
- <sup>25</sup> A. Seth, W.J. van Ooij, P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane; *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 136–145
- <sup>26</sup> A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 322 – 331
- <sup>27</sup> D. Zhu, W.J. van Ooij; *Corrosion Science* 45 (2003) 2177–2197
- <sup>28</sup> Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3944 – 3949
- <sup>29</sup> M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Electrochimica Acta* 52 (2007), 7486 - 7495
- <sup>30</sup> Retirado do site: [http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot\\_chromate\\_repl.pdf](http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_chromate_repl.pdf) em 18/12/2007
- <sup>31</sup> R. Supplit, T. Koch, U. Schubert; *Corrosion Science* 49 (2007) 3015–3023
- <sup>32</sup> F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6097–6103
- <sup>33</sup> W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi; *Tsinghua Science and Technology*, 10 (6) (2005) 639-664
- <sup>34</sup> F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4136 – 4143
- <sup>35</sup> D. Zhu, W.J. van Ooij; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1113–1125
- <sup>36</sup> L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo; *Corrosion Science* 50 (2008) 1258–1266
- <sup>37</sup> P.H. Suegama, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki; *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 90–98
- <sup>38</sup> V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij; *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 384–392
- <sup>39</sup> V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij; *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 153–168

- 
- <sup>40</sup> D. Zhu, W.J. van Ooij; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1113–1125
- <sup>41</sup> A. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira; *Corrosion Science* 47 (2005) 869–881
- <sup>42</sup> A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken; *Applied Surface Science* 211 (2003) 259–269
- <sup>43</sup> Andrés Pepe, Pablo Galliano, Mario Aparicio, Alicia Durán, Silvia Cere; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3486 – 3491
- <sup>44</sup> Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran; *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 228– 235
- <sup>45</sup> A. Conde, A. Durán, J.J. de Damborenea; *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 288–296
- <sup>46</sup> C. García, S. Ceré, A. Duran; *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3488–3495
- <sup>47</sup> M. Mayrand, J.F. Quinson, A. Roche, V. Roisne, H. Guyon, *Journal of Sol-Gel and Technology*, 1998, 12, 49-57
- <sup>48</sup> W. Trabelsi, P. Cecílio, M.G.S. Ferreira, K. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor; *Progress in Organic Coatings* 59 (2007) 214-223
- <sup>49</sup> W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4240– 4250
- <sup>50</sup> M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 228–237
- <sup>51</sup> P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit; *Surface and Coatings Technology* 176 (2004) 365-381
- <sup>52</sup> M.A. Arenas, J.J. de Damborenea; *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 320–325
- <sup>53</sup> Manuele Dabalà, Katya Brunelli, Enrico Napolitani, Maurizio Magrini; *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 227–232
- <sup>54</sup> M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7486–7495
- <sup>55</sup> J. Kim, K.C. Wong, P.C. Wong, S.A. Kulinich, J.B. Metson, K.A.R. Mitchell; *Applied Surface Science* 253 (2007) 4197–4207
- <sup>56</sup> S.V. Lamaka, M.F. Montemor, A.F. Galio, M.L. Zheludkevich, C. Trindade, L.F. Dick, M.G.S. Ferreira; *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4773–4783
- <sup>57</sup> Y. Tamar, D. Mandler; *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5118–5127
- <sup>58</sup> F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, A. Balbo, G. Trabanelli; *Materials Chemistry and Physics* (2008); Article in press

- <sup>59</sup> M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Surface & Coatings Technology* (2008) *Article in Press*
- <sup>60</sup> A.L.K. Tan, A.M. Soutar, I.F. Annergren, Y.N. Liu; *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 478– 482
- <sup>61</sup> G.Song, A. Atrens, D. ST John, X. Wu, J. Nairn; *Corrosion Science* 39 (1997) 1981 – 2004
- <sup>62</sup> G. Baril, N. Pébère; *Corrosion Science* 43 (2001) 471-484
- <sup>63</sup> J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig; *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM Publication Code Number (PCN): 04-011880-27, Philadelphia, 1993, p 39
- <sup>64</sup> E. Gemelli, *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*; LTC, Rio de Janeiro, 2001, p 162 -163
- <sup>65</sup> A.J. Bard; M. Stratmann; *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 4; Corrosion and Oxide Films*; Wiley-VCH Weinheim, 2003, p 73
- <sup>66</sup> M.F. Montemor, A.M. Simões, M.J. Carmezim; *Applied Surface Science* 253 (2007) 6922–6931
- <sup>67</sup> W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor; *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 276–284
- <sup>68</sup> G.W. Walter; *Corrosion Science* 26, 9, (1986) 681-703
- <sup>69</sup> Xu-hui Zhao, Yu Zuo, Jing-mao Zhao, Jin-ping Xiong, Yu-ming Tang; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6846–6853
- <sup>70</sup> M. Metikos-Huković, R. Babić, Z. Grubač, S.Brinić; *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994), 772-778
- <sup>71</sup> G.M. Treacy, A.L. Rudd, C.B. Breslin; *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 675-683
- <sup>72</sup> J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig; *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM Publication Code Number (PCN): 04-011880-27, Philadelphia, 1993, p 44-45.
- <sup>73</sup> S.Wolyneć; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Edusp, São Paulo, 2003, p. 147.