INTERCORR2008_142

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização eletroquímica e analítica de bicamadas Ce-silano modificadas com nanopartículas de sílica e/ou íons cério sobre a liga Al 2024-T3

Luis M. Palomino[1], Patrícia H. Suegama [2], M. Fátima de Montemor[4], Idalina V. Aoki[3], Hercílio G. de Melo[3]

Abstract

Chromate conversion coatings are widely used in the aerospace industry to protect high-strength Al alloys. Although very efficient, this pre-treatment is highly pollutant and carcinogenic, thus it must be banished from industrial use in the near future. In the present work the electrochemical behaviour in 0.1 M NaCl solution of Al alloy 2024-T3 coated with a Ce-silane bilayer modified or not with silica nanoparticles as well as Ce ions was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cathodic and anodic polarization curves. The chemical state of the surface of such layers was characterized by X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) and contact angle measurements. The results of the electrochemical survey showed an enhancement of the anticorrosive properties of the modified layers due to the addition of the modifiers. These layers presented higher impedance values and more polarized anodic and cathodic reactions when compared to monolayers and unmodified bilayers. The results of the chemical characterization shown that the addition of the modifiers increases the hydrophobicity of the bilayer system, which can be likely attributed to a better reticulation of the silane layer caused by the presence of the Ce ions, as indicated by XPS results.

Keywords: bilayers, EIS, XPS, Ce, silane, nanoparticles.

Resumo

Camadas de conversão de cromo são amplamente utilizadas para a proteção de ligas de Al de elevada resistência utilizada na indústria aeroespacial. Embora muito eficientes, as mesmas são cancerígenas e poluentes, devendo ser banidas do uso industrial em um futuro próximo. No presente trabalho o comportamento eletroquímico em solução de NaCl 0,1 mol/L de amostras da liga Al 2024-T3 revestida com bicamadas de Ce-silano modificadas ou não com a adição de nanoparticulas de sílica e de íons Ce foi investigado usando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização anódica e catódica, e o estado químico da superfície de tais camadas avaliado por espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) e medidas de ângulo de contato. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram

1 PHD, SURTEC, Pesquisa e Desenvolvimento.
2 Pos-Doc DEQ-EPUSP
3 Prof. Dr. DEQ-EPUSP
4 Dr Instituto Superior Técnico-DEQ Lisboa - Portugal

uma melhora acentuada do comportamento anticorrosivo das camadas protetoras devido à adição dos modificantes, a qual é caracterizada por maiores valores de impedância e reações catódica e anódica mais polarizadas. Por sua vez, as técnicas de caracterização química mostraram um aumento da hidrofobicidade das camadas com a adição dos modificantes, que pode ter sido causado, provavelmente, por uma maior reticulação da camada de silano, a qual, presumivelmente é acelerada pela adição de íons Ce, como indicado pelas medidas de XPS.

Palavras-chave: bicamadas, EIS, XPS, Ce, silano, nanopartículas.

1. Introdução

Investigações recentes mostram que silanos são potenciais substitutos para as camadas de conversão de cromo, que produzem resíduos poluentes e cancerígenos, utilizadas nos pré-tratamentos da superfície do Al e suas ligas antes de serem submetidos à pintura [1-3]. Entretanto, embora bons resultados tenham sido obtidos, nenhuma das atuais formulações supera a proteção conferida pelas camadas de cromato. Desta forma, formulações mais complexas são necessárias. Dados da literatura obtidos com diferentes substratos mostram que a modificação da camada de silano com a adição de partículas de sílica melhora as propriedades dos revestimentos, aumentando a resistência ao impacto, ao risco e ao desgaste, e também melhorando a proteção contra a corrosão [4, 5]. Também está documentado que a adição de íons Ce às camadas de silano melhora as características protetoras destas últimas, o que tem sido atribuído ao aumento do grau de reticulação da camada, que seria influenciado por estes íons [6-8].

Um outro tratamento alternativo que tem sido investigado para a substituição dos cromatos na etapa de pré-tratamento das ligas de alumínio são as camadas de conversão de Ce [9-13]. Íons Ce, quando em condições alcalinas, precipitam sob a forma de uma camada insolúvel e protetora de oxi-hidróxido sobre a superfície das ligas de alumínio. Este tipo de camada se forma de maneira particularmente eficiente sobre as ligas de alumínio da série 2024-T3 devido à complexidade microestrutural desta liga, que gera uma intensa atividade eletroquímica superficial, elevando o pH na interface metal/solução, o que proporciona a precipitação da camada de conversão. Entretanto, apesar de já ter apresentado resultados promissores, inclusive em testes padrão industriais, as camadas de conversão de Ce ainda não conseguiram se estabelecer como uma alternativa efetiva às camadas de conversão de Cr.

O presente trabalho investiga o comportamento eletroquímico e caracteriza quimicamente sistemas de tratamentos em bicamadas aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. Os sistemas são formados pela precipitação de uma camada de conversão de Ce diretamente sobre a superfície da liga, e sobre a camada de conversão é aplicada uma camada de silano não funcional. Com o intuito de melhorar o desempenho do sistema, a camada de silano foi modificada pela adição de nanopartículas de sílica e/ou de íons Ce. A caracterização eletroquímica foi realizada em NaCl 0,1 mol/L por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e por curvas de polarização, e a caracterização química por XPS e por medidas de ângulo de contato.

2. Procedimento Experimental

A liga de Al foi fornecida pela Empresa Brasileira de Aeronáutica S. A. (EMBRAER) na forma de chapas com as seguintes dimensões: 100 x 100 x 0.1 cm. Esta liga tem um índice elevado de cobre, tipicamente entre 3,8 e 4,9% [14].

Para a preparação dos revestimentos em bicamada, após o corte nas dimensões desejadas, as amostras foram lavadas abundantemente com água da torneira e sabão, e depois lavadas com água destilada, álcool e acetona, e secadas com jato de ar quente. Antes da imersão nas diferentes soluções, para formar as camadas, as amostras foram imersas em solução de NaOH (0,5 mol/L) por 2 minutos, seguido de imersão em solução de ácido acético (0,5 mol/L) por 5 minutos, com lavagem abundante com água destilada entre cada passo. Como etapa posterior, as amostras pré-tratadas foram imersas na solução de conversão de Ce, seguida por imersão nas soluções de hidrólise do silano com as diferentes composições, também, com lavagem abundante entre as etapas.

Para efeito de comparação, também foram preparadas amostras revestidas apenas com camada de silano modificada com os diferentes aditivos, neste caso, após a etapa de tratamento em ácido acético 0,5 mol/L as amostras foram, ainda, enxaguadas vigorosamente e submetidas a uma nova lavagem com acetona e álcool antes da imersão na solução contendo o polímero hidrolisado. Este procedimento teve por finalidade remover a camada de cobre depositada sobre a liga após a etapa de tratamento em ácido acético [11], e que se revelou prejudicial à obtenção da camada de silanos.

A solução de conversão de Ce era preparada com 24 horas de antecedência para cada ensaio, sendo este tempo necessário para que parte do Ce^{3+} se oxide a Ce^{4+} em solução [10]. Durante este período a solução passou de uma coloração transparente para amarelo forte. Os componentes da solução de conversão são apresentados na Tabela I.

O silano utilizado foi o bis-silano não funcional Bis–1,2-(trietoxisilil) etano (BTSE), produzido e doado pela Empresa General Electric, e a composição básica da solução de hidrólise era 4% em massa de BTSE + 96% de etanol PA e água deionizada (50/50% em massa). Independentemente do tipo de tratamento, o tempo de imersão adotado para a obtenção das camadas de silano foi de 2 minutos, sendo o procedimento realizado imediatamente após 30 minutos de hidrólise. Segundo Oliveira [15] este tempo otimiza a hidrólise do BTSE e minimiza a condensação dos grupos silanol em solução. Os modificantes adicionados foram 150 ppm de nanopartículas de sílica (Cab-O-Sil TS-610, com tamanho entre 8 e 10 nm) e/ou $1x10^{-3}$ mol/L de nitrato de cério (IV) e amônio (VETEC QUÍMICA FINA LTDA), sendo os valores relativos ao volume final da solução de hidrólise. Enquanto os íons Ce foram adicionados diretamente à solução de hidrólise imediatamente antes da adição do BTSE, as nanopartículas de sílica foram adicionadas diretamente à solução de etanol/água (50/50% em massa), sendo a mistura colocada em banho ultra-sônico durante 30 minutos antes da adição do BTSE, com a finalidade de aumentar a dispersão das mesmas. Para todos os revestimentos o tempo de cura foi de 30 minutos, tendo sido variada temperatura de cura: 50º C, 100º C e 150º C.

2.1. Técnicas eletroquímicas

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado) e contra eletrodo de Pt. O eletrodo de trabalho utilizado foi a liga de Al revestida com as diferentes camadas, e a solução eletrolítica empregada para todos os testes foi de NaCl 0,1 mol/L naturalmente aerada.

Os experimentos de EIS foram realizados usando um potenciostato SOLARTRON modelo 1287, acoplado a um analisador de resposta em freqüências SOLARTRON 1260. Para controle dos equipamentos e aquisição dos dados utilizou-se o software "*Zplot*", e para interpretação dos dados foi utilizado o software "*Zview*". As medidas foram realizadas numa faixa de freqüência de 10 kHz a 5 mHz, com 10 pontos por década, e a amplitude de perturbação usada foi de 15mV (rms). A resposta de EIS dos diversos sistemas foi acompanhada em ensaios após diferentes tempos de imersão, sempre no PCA, tendo sido obtidos diagramas em intervalos regulares de tempo, sendo que os resultados apresentados neste trabalho se referem a 72 horas de imersão, tempo máximo de ensaio.

As curvas anódicas foram obtidas sistematicamente após o término dos ensaios de EIS (72 h), utilizando a mesma amostra. Por sua vez, as curvas catódicas foram obtidas após 24 horas de contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito teste. Para a polarização catódica o levantamento das curvas começou a partir do PCA até um potencial 1,5 V negativo em relação a este valor. Já para as curvas de polarização anódica, os ensaios foram interrompidos quando a corrente total atingia 1mA. Em todos os experimentos a velocidade de varredura empregada foi de 0,5mV/s e a montagem foi a mesma utilizada para os ensaios de EIS sem a presença do analisador de freqüências.

2.2. Técnicas analíticas

O equipamento usado para as medidas de ângulo de contato foi um analisador Cahn DCA 300 controlado pelo software WinDCA300. Para a realização da medida, a amostra da liga Al 2024-T3 com camada foi colocada em um gancho do equipamento. Utilizando os comandos do programa, a mesma foi imersa 1,5 cm dentro de um béquer contendo água destilada, e, em seguida, retirada, com as velocidades de imersão e de emersão sendo controladas pelo software. O ângulo de contato foi fornecido pelo equipamento e determinado pela medição da massa do menisco formado no perímetro da placa dividido pelo perímetro da placa. Para cada análise foram realizadas 5 medidas, com a precisão de cada medida sendo de ± 0.5 graus.

As medidas de XPS foram executadas usando um MICROLAB 310 F (do Termo Elétron - Vg científico). Os espectros foram obtidos na modalidade CAE (20 eV), usando um anodo de Al (não-monocromado). A voltagem de aceleração empregada foi de 15 kV, com análise superficial elementar (profundidade de 20-50 Å). A resolução espacial do equipamento é de 3 mm x 3 mm, e a resolução energética de ~ 0,9 eV. A análise quantitativa por XPS foi executada usando o software Avantage, com a concentração atômica relativa (Ax) tendo sido calculada usando a seguinte relação:

$$A_x = \text{área do pico normalizado} * 100 / (\sum_i \text{áreas dos picos normalizados})$$

Onde, o subscrito (x) refere-se à quantidade da espécie analisada e (i) refere-se às outras espécies detectadas nos espectros. A área do pico normalizado foi obtida dividindo a intensidade do pico de XPS das espécies (após a subtração do ruído de fundo) pelo fator da sensibilidade da espécie correspondente.

3. Resultados e discussões

Segundo resultados obtidos em trabalhos anteriores [16], foi verificado que a estrutura em bicamada aumenta de maneira significativa a resistência à corrosão da liga de Al 2024-T3 quando comparada à mesma liga revestida com monocamadas de Ce ou de silano. Os resultados dos testes eletroquímicos indicaram, também, que as camadas de silano formadas

sobre a camada de conversão de Ce possuíam estruturas semelhantes àquelas obtidas diretamente sobre a liga de Al 2024-T3. Porém, ainda assim, o desempenho observado para estes filmes continuou a ser inferior ao apresentado pelas camadas de cromo.

Visando melhorar ainda mais o desempenho das bicamadas de Ce-silano, as mesmas foram modificadas pela incorporação de nanopartículas de sílica e/ou por inibidores de corrosão de terras raras (nitrato de cério (IV) e amônio). Diversas quantidades de modificantes foram empregadas [17], os resultados mais relevantes são apresentados e discutidos nas seções que se seguem.

3.1. Estudo por ângulo de contato do efeito dos modificantes e da temperatura de cura sobre as propriedades protetoras de monocamadas e bicamadas modificadas

Valores de ângulo de contato para amostras revestidas com bicamadas modificadas, curadas durante 30 minutos a diferentes temperaturas (50º C, 100º C e 150º C) são apresentados na Tabela II. Os resultados mostram claramente que, para uma mesma condição de cura, os ângulos foram mais elevados para as amostras modificadas com nanopartículas de sílica e dopadas com íons Ce. Estes resultados indicam maior hidrofobicidade destas camadas, o que implica em maior resistência à penetração do eletrólito através da camada protetora, devendo resultar em uma maior resistência à corrosão. Por outro lado, o ângulo de contato aumenta com o aumento da temperatura de cura, confirmando o efeito benéfico desta variável sobre as propriedades protetoras das bicamadas, o que pode ser atribuído diretamente a uma melhor reticulação do filme de silano. Os valores apresentados na Tabela II foram superiores aos obtidos para as amostras com monocamadas modificadas [17] indicando que o sistema em bicamada é mais protetor.

3.2. Caracterização eletroquímica das amostras revestidas com monocamadas modificadas ou com bicamadas modificadas

A Figura 1 (A) apresenta uma comparação entre as respostas de EIS, após 72 horas de ensaio em solução de NaCl 0,1M, exibidas por amostras da liga revestidas com bicamadas modificadas. As modificações foram realizadas pela adição de nanopartículas de sílica (150 ppm), 10^{-3} M de nitrato de cério(IV) e amônio e dos dois modificantes em conjunto. A análise dos diagramas de Nyquist e do módulo da impedância mostra que, para esta condição, as amostras apresentam valores de impedância semelhantes, com uma ligeira melhora para a amostra modificada com sílica e Ce. Por outro lado, da mesma maneira que para sistemas revestidos apenas com silanos, os diagramas de Bode mostram a presença de três constantes de tempo [1, 3, 18]. A comparação destes resultados com aqueles apresentados na literatura para sistemas protegidos com monocamadas de silano [1-3] ou com camada de conversão de Ce [11, 12] mostram que, nos sistemas em bicamada, não é possível separar as respostas de impedância das camadas de Ce e de silano, o que pode ser indicativo de uma boa interação entre as duas camadas protetoras. Adotando a interpretação usual empregada para monocamadas de silano, a constante de tempo em freqüências mais elevadas é atribuída à presença da camada de silano reticulada, a constante de tempo em médias freqüências a uma camada intermediária (no presente caso composta pela camada de conversão de Ce e uma camada formada por ligações entre o BTSE e a camada de Ce), e a constante de tempo em freqüências mais baixas às reações interfaciais (resistência de transferência de cargas em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica).

A comparação da resposta de impedância da bicamada modificada com nanopartículas de sílica e com íons Ce, com aquele exibido pela bicamada não modificada e pela monocamada de BTSE modificada com os mesmos aditivos, Figura 1(B), mostra que os sistemas em

bicamadas apresentam maiores impedâncias que a monocamada modificada, e que os mesmos apresentam respostas eletroquímicas diferentes entre si. Por sua vez, a análise dos diagramas de Bode mostra claramente que o ângulo de fase AF (primeira constante de tempo) inicia em freqüências mais elevadas para a camada de Ce-silano modificada, indicando que esta possui melhores propriedades protetoras. Já na região BF do diagrama de Bode, a constante de tempo encontra-se ligeiramente deslocada para freqüências mais baixas na bicamada modificada, indicando um retardamento dos processos interfaciais.

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização anódica, em NaCl 0,1mol/L, obtidas imediatamente após o término dos experimentos de impedância cujos resultados são apresentados na Figura 1. Verifica-se que as três amostras cobertas com a bicamada modificada apresentam uma região passiva mais extensa, e com correntes passivas inferiores às exibidas pela amostra revestida com monocamada modificada e pela bicamada não modificada. Além disso, podemos observar um aumento no potencial de quebra da película passiva paras as amostras com bicamadas modificadas. Por outro lado, a resposta anódica da amostra que foi modificada com sílica e cério foi ligeiramente superior às demais (menor corrente passiva e região passiva ligeiramente mais extensa), indicando que as pequenas diferenças nos comportamentos de impedância identificadas na Figura 1(A) podem ser significativas.

A Figura 3 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização catódica, após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,1M, para as amostras obtidas de acordo com os diferentes procedimentos apresentados na Figura 1. É possível verificar que as curvas obtidas com as amostras revestidas com as bicamadas modificadas apenas com Ce ou com Ce e sílica são mais polarizadas que as demais, indicando um melhor comportamento barreira destas camadas, impedindo de maneira mais efetiva a penetração do oxigênio até o substrato (corrente limite de difusão do oxigênio inferior). Mais uma vez, a bicamada modificada com sílica e Ce apresentou um comportamento superior às demais (curva mais polarizada), sendo que a diferença em relação à bicamada modificada apenas com Ce foi muito pequena.

3.3. Caracterização por XPS do estado químico de bicamadas modificadas

O estado químico das superfícies de amostras tratadas com bicamada Ce-silano modificadas com nanopartículas de sílica e com nanoparticulas de sílica e íons Ce e curadas por 30 minutos a 150° C foi investigado por XPS (Figura 4). Na Figura, o eixo das abscissas apresenta a identificação dos grupos. O CHn corresponde às ligações do C-H na camada de silano e o C-O-Si corresponde aos grupos ésteres não hidrolisados. Por sua vez, o Si-O-Si e o O-Si correspondem às ligações entre o Si e o oxigênio na forma de SiO_2.

De uma maneira geral, as duas amostras apresentadas na Figura 4 possuem composição química muito semelhantes, e o sinal do Al é sempre muito fraco, o que indica que a camada é uniforme. Porém, este último aspecto é mais relevante para a amostra com adição de sílica e Ce. Por outro lado, o sinal de Ce foi apenas residual, indicando que esta espécie não se encontra na superfície da camada. Podemos também comprovar que as amostras dopadas com Ce apresentam maior concentração de Si e de O, e que a porcentagem atômica relativa aos grupos CHn e C-O-Si é sempre mais baixa nas mesmas, o que parece confirmar que a presença do Ce catalisa a conversão de grupos éster para produzir os grupos silanol que serão reticulados. Além disso, na presença de Ce ocorre também um aumento na contribuição do grupo Si-O-Si, assim como uma menor contribuição do grupo OH, indicando um maior grau de reticulação como conseqüência de um melhor rendimento da hidrólise.

3.4. Comparação do comportamento de EIS de amostras protegidas com monocamada de silano modificada, bicamada modificada e camada de conversão de cromo

Na Figura 5 está apresentada uma comparação entre um diagrama de impedância obtido para uma amostra revestida com camada de conversão de cromo industrial e aqueles obtidos para uma amostra protegida com monocamada de BTSE modificada com nanopartículas de sílica e íons Ce, e bicamada de Ce-silano modificada com estes dois aditivos. Os diagramas foram comparados após 72 horas de ensaio em NaCl 0,1 mol/L. Podemos observar que as amostras exibem módulos de impedância semelhantes, e que a comparação entre os diagramas de ângulo de fases de Bode deixa claro que as mesmas apresentam respostas eletroquímicas bem diferentes nas condições de ensaio. É importante salientar que as amostras revestidas com camada de cromato industrial não foram produzidas em nosso laboratório, e que as mesmas foram doadas bem antes da realização dos ensaios e que, portanto, a resposta de impedância exibida pelas mesmas pode estar aquém daquela apresentada por uma amostra recentemente produzida. Entretanto, deve-se destacar que o diagrama escolhido para comparação foi aquele que apresentou melhor desempenho eletroquímico dentre várias amostras ensaiadas.

4. Conclusões

No presente trabalho foi avaliado o comportamento eletroquímico em solução de NaCl 0,1 mol/L e analisada a composição química superficial de bicamadas de Ce-silano modificadas pela adição de nanopartículas de sílica e/ou íons Ce e aplicadas sobre a liga de alumínio 2024-T3. A partir dos resultados obtidos as seguintes conclusões podem ser ressaltadas.

- As medidas de ângulo de contato apontaram para um efeito benéfico da adição dos modificantes na estrutura da bicamada conferindo maior hidrofobicidade à mesma. A adição dos dois modificantes em conjunto (nanopartículas de sílica e íons Ce) produziu as camadas com maiores ângulos de contato.
- Os ensaios de impedância mostraram que as bicamadas modificadas apresentam resposta semelhante àquelas normalmente encontradas para ligas de alumínio revestidas apenas com camadas de silano, indicando que as mesmas possuem estruturas físicas semelhantes às apresentadas pelas monocamadas de silano. Por sua vez, os valores de módulo de impedância mostraram um desempenho anticorrosivo superior para as bicamadas, o qual foi melhorado pela adição dos modificantes.
- Os resultados das curvas de polarização mostraram que a melhora do desempenho anticorrosivo das bicamadas modificadas deve-se tanto à polarização da reação anódica como da catódica.
- As análises por XPS indicaram que as bicamadas modificadas com Ce-sílica possuem um maior grau de reticulação que as bicamadas modificadas apenas com sílica, apresentando um maior percentual de ligações siloxano (Si-O-Si) um menor percentual de grupos silanol não condensados (Si-OH) e de grupos etoxi não hidrolisados (Si-O-C, CHn).
- A comparação entre diagramas de impedância para amostras com camada de conversão de cromo industrial, e os obtidos com a camada de BTSE modificada com sílica e Ce e bicamada modificada com sílica e Ce, mostraram módulos de impedância semelhantes para a bicamada e camada de conversão de cromo, indicando que este primeiro tratamento pode ser uma possível alternativa para substituição destas últimas como pré-tratamento das ligas de Al de alta resistência mecânica.

5. Agradecimentos

O autor L. M. Palomino agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado que permitiu a realização do trabalho. O autor H.G. de Melo agradece à FAPESP pelo apoio financeiro concedido a este projeto.

6. Referências

[1] FRANQUET, A.; PEN, C. L.; TERRYN, H.; VEREECkEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. Electrochimica Acta, New York, v. 48, n. 9, p. 1245-1255, Apr., 2003.

[2] VAN OOIJ, W. J; ZHU, D. Q.; PRASAD, G.; JAYASEELAN, S.; FU, Y.; TEREDESAI, N. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint, adhesión, and rubber bonding. Surface Engineering, London, v. 16, n. 5, p. 386-396, 2000.

[3] ZHU, D.; OOIJ, W. J. Van. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. Corrosion Science, Oxford, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, Oct., 2003.

[4] MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S.; WILLIAMS, E. H. The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel. Progress in Organic Coating, Lausanne,v. 38, n. 1, p. 17-26, Feb., 2000.

[5] PALANIVEL V. M. "Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy", Master, University of Cincinnati, p 135. 2003.

[6] CABRAL, A. M.; TRABELSI, W.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH M. L.; FERREIRA M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $Ce(NO_3)_3$. Corrosion Science, Oxford, v. 48, n. 11, p. 3740-3758, Nov., 2006.

[7] MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; ZHELUDEVICH, M.; FERREIRA, M. G. S. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. Progress in Organic Coatings, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 67-77, Sep., 2006.

[8] MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanized steel substrates. Electrochimica Acta, New York, v. 52, n. 24, p. 6976-6987, Aug., 2007.

[9] HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. Metals Fórum, Rushcutters Bay, v. 7, n. 4, p. 211-17, 1984.

[10] HINTON, B. R. W.; ARNOT, D. R.; RYAN, N. E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. Metals Fórum, Rushcutters Bay, v. 9, n. 3, p. 162-73, 1986.

[11] PALOMINO, L. E. M.; DE CASTRO, J. F.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion

layers on aluminium alloys. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 14, n .4, p. 651-659, July/Aug. 2003.

[12] PALOMINO, L. E. M.; Caracterização microestrutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, utilizada na indústria aeronáutica, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável. 198p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[13] HUGHES, A. E.; GORMAN, J. D.; MILLER, P. R.; SEXTON, B.A.; PATERSON, P.J. TAYLOR; K., R. J. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting, Surface and Interface Analysis, vol. 36, p. 290-303, 2004.

[14] ALCOA. Pittsburgh. 2024 sheet and plate. Disponível em: www.alcoa.com/aerospace/em/product. Acesso em: 20 set. 2006.

[15] OLIVEIRA, F. M. Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. 2006. 218p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[16] PALOMINO, L. M.; AQUINO, I. P.; Aoki; I. V.; De Melo, H. G. EIS investigation of the behaviour of double layer Cerium – Silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. Trabalho publicado no livro da Federação Européia de Corrosão. EFC 54-2007.

[17] PALOMINO, L. E. M.; Caracterização microestrutural e eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[18] CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. Progress in Organic Coating, Lausanne, v. 54, n. 4, p. 322-331, Dec., 2005.

Tabelas

Tabela I – Composição da solução de conversão Ce

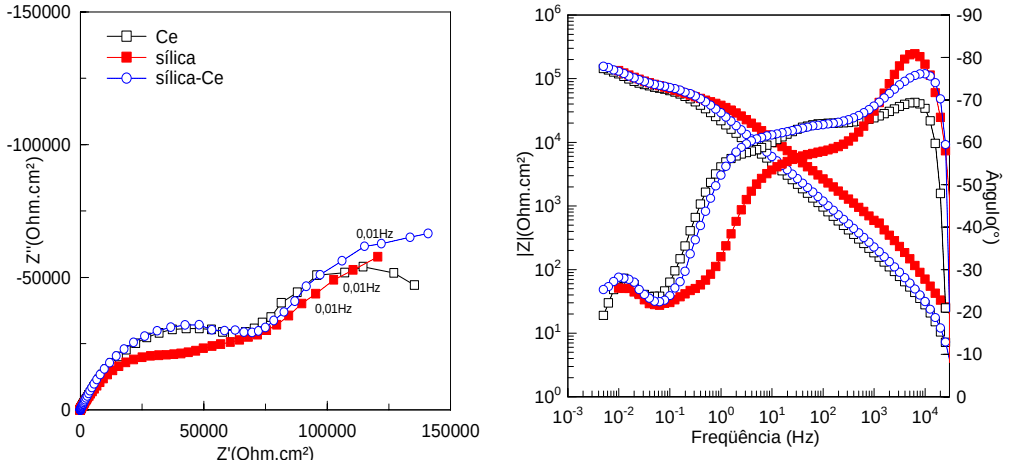
Tempo de imersão	10 min
Concentração de Ácido Bórico	0,02 g/L
Concentração de Peróxido de Hidrogênio	2,7 ml/L
Concentração de Cloreto de Cério	13 g/L

Tabela II - Ângulos de contato para a liga Al 2024-T3 revestida com bicamada modificada e curada durante 30 minutos a diferentes temperaturas. Média de cinco medidas.

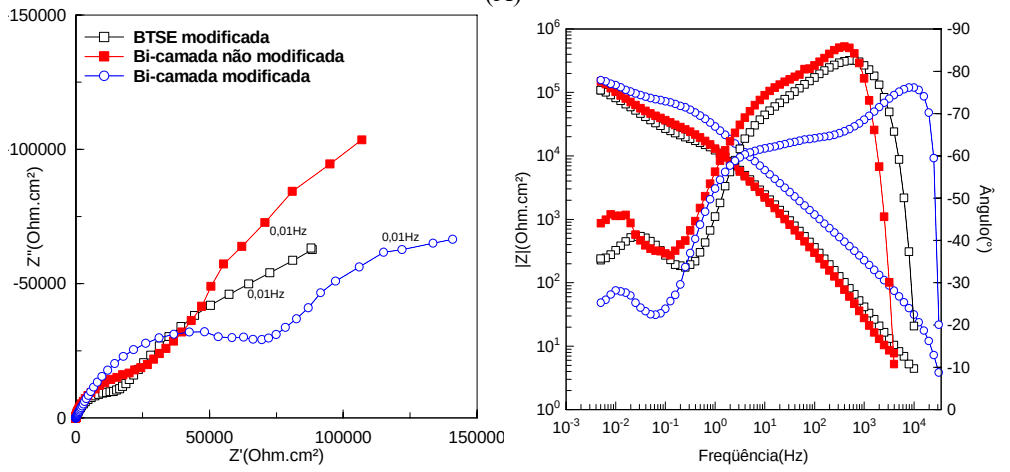
Tratamento	Temperatura	Ângulo
Bicamada Ce	50°C	91 ± 0,4
Bicamada Ce	100°C	98 ± 0,3
Bicamada Ce	150°C	102 ± 0,2

Bicamada sílica	50°C	90 ± 0,5
Bicamada sílica	100°C	97 ± 0,3
Bicamada sílica	150°C	100 ± 0,2
Bicamada sílica Ce	50°C	101 ± 0,2
Bicamada sílica Ce	100°C	104 ± 0,3
Bicamada sílica Ce	150°C	107± 0,3

Figuras



(A)



(B)

Figura 1 - Impedância em solução de NaCl 0,1 M para a liga de Al 2024-T3: (A) revestida com bicamada modificada de acordo com diferentes procedimentos; (B) comparação do comportamento da bicamada modificada com monocamada modificada (150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} mol/L de nitrato de cério (IV) e amônio), e com bicamada não modificada. Tempo de imersão 72 horas. Amostras curadas durante 30 minutos a 150°C.

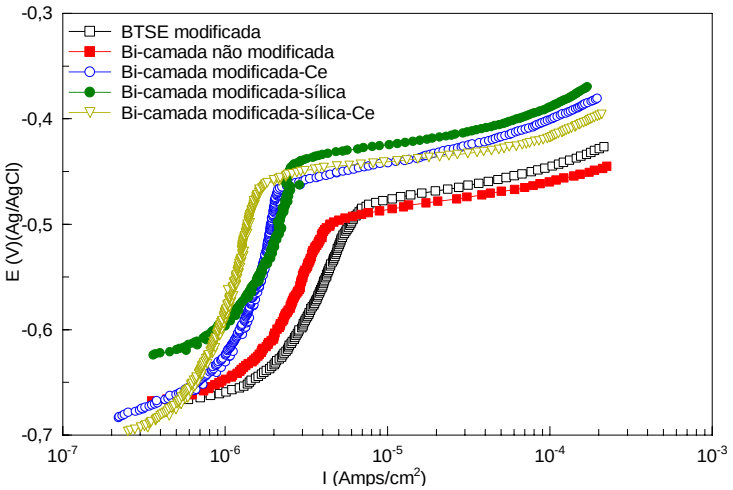


Figura 2 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 mol/L. Curvas obtidas após os experimentos apresentados na Figura 1. Amostras curadas por 30 minutos a 150°C.

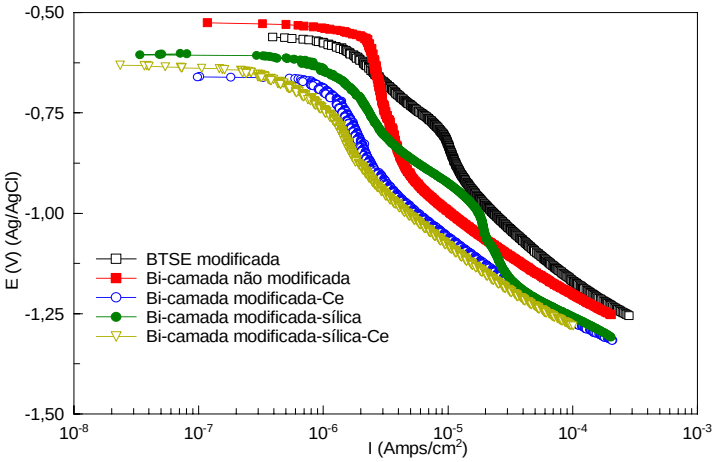


Figura 3 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,1 mol/L. Tempo de imersão de 24 horas. Amostras curadas por 30 minutos a 150°C.

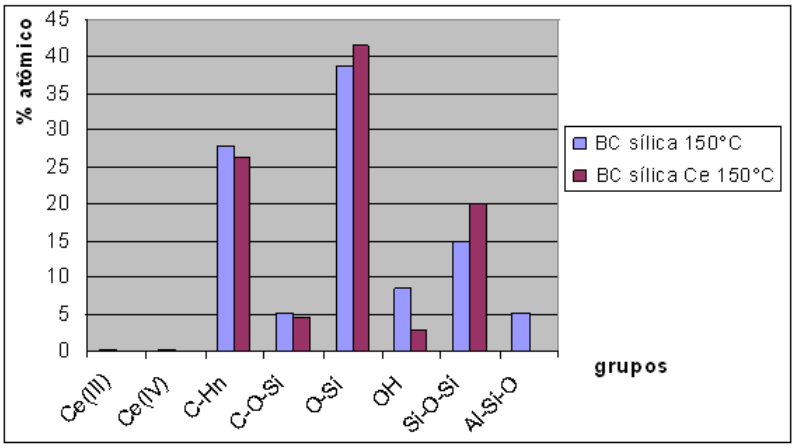


Figura 4 - Comparação das contribuições quantitativas, determinadas por XPS, para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com bicamada Ce-silano modificada com nanopartículas de sílica com e sem Ce. Amostras curadas por 30 minutos a 150°C.

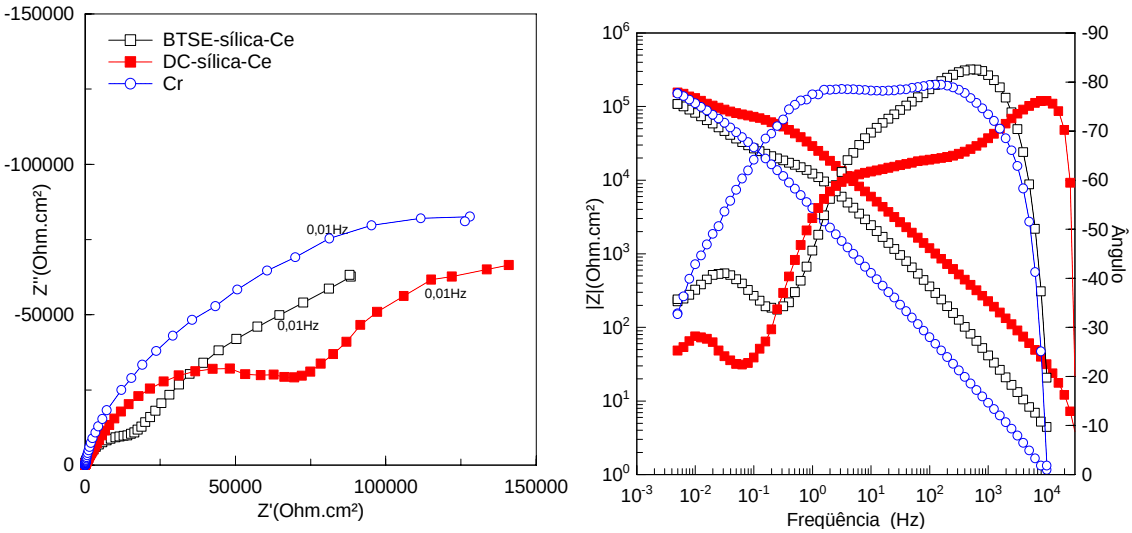


Figura 5 - Impedância em solução de NaCl 0,1 mol/L para amostras da liga Al 2024-T3 revestidas com camada de conversão de cromo, com monocamada de silano modificada e bicamada Ce-silano modificada. Modificação realizada pela adição de 150 ppm de nanopartículas de sílica e 10^{-3} mol/L de nitrato de cério (IV) e amônio à solução de hidrólise. Amostras de silano curadas por 30 minutos a 150°C.