

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Evaluation of the healing action of cerium as corrosion inhibitor silanes films obtained on the AA2024-T3 alloy

Marlla V. da Costa¹, Julien Esteban², Florence Ansart³, Jean-Pierre Bonino⁴, Tiago L. Menezes⁵, Iduvirges L. Müller⁶ and Célia F. Malfatti⁷

Abstract

The objective of this study was to analyze the action of Ce as corrosion inhibitor when added to a silane film and applied on the aluminum alloy (AA2024-T3). The silane coatings were obtained by dip-coating at a removing speed of 20 cm.min⁻¹ from a sol consisting of silane 3-glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTMS) with the addition of cerium nitrate at a concentration of 0.01 M. Systems with application of the silane film were evaluated before and after the performance of punctual defects on the film. The punctual defects were performed using a Vickers hardness indenter. The morphology of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) and the corrosion resistance by monitoring the opened circuit potential (OCP), polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the silane film degrades by time of immersion; however, the damaged silane film achieved higher values of current density indicating that the damage from the corrosion intentionally implicated its corrosion resistance. Moreover, the healing effect of cerium was not sufficient to fully restore the barrier effect initially submitted by the silane film.

Keywords: AA2024-T3 alloy, Silane films, Corrosion inhibitor, Cerium.

Avaliação da ação cicatrizante do Cério como inibidor de corrosão em filmes silanos obtidos sobre a liga AA2024-T3

Marlla V. da Costa¹, Julien Esteban², Florence Ansart³, Jean-Pierre Bonino⁴, Iduvirges L. Müller⁵ e Célia F. Malfatti⁶

Resumo

O objetivo deste trabalho foi analisar a ação do Ce como inibidor de corrosão adicionado a um filme silano que foi aplicado sobre a liga de alumínio AA2024-T3. Os revestimentos silanos foram obtidos por *dip-coating* a uma velocidade de retirada de 20

¹ Mestranda em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Pesquisa em Corrosão – PPGEM, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

² Doutorando, CIRIMAT, UPS, Toulouse, França

³ Dr. Pesquisador, CIRIMAT, UPS, Toulouse, França

⁴ Dr. Pesquisador, CIRIMAT, UPS, Toulouse, França

⁵ Doutorando em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Corrosão – PPEGM, DEMAT, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁶ Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁷ Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

cm.min⁻¹ a partir de um sol constituído pelo silano 3-glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTMS), com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Os sistemas com aplicação do filme silano foram avaliados antes e após a realização de defeitos pontuais no filme, realizados através de um indentador de dureza Vickers. Os revestimentos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), pelo monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados obtidos evidenciaram que o filme silano sofre degradação com o tempo de imersão, contudo o filme silano com dano apresentou o aumento dos valores de densidade de corrente de corrosão indicando que os danos causados intencionalmente ao filme comprometeram a resistência à corrosão do mesmo. Além disso, o efeito cicatrizante do cério não foi suficiente para restaurar completamente o efeito barreira inicialmente apresentado pelo filme silano.

Palavras-chave: Liga AA2024-T3, Silanos, Inibidor de corrosão, Cério.

Introdução

O alumínio e suas ligas são utilizados em diversos ramos industriais, principalmente no setor aeronáutico e automotivo, devido a sua baixa densidade, maciez e resistência. Inúmeros processos têm sido propostos para melhorar a resistência à corrosão de ligas de alumínio, visando substituir os tratamentos à base de Cr(VI) que, apesar de fornecerem uma excelente proteção contra a corrosão, são tóxicos e carcinogênicos. O uso de revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel tem sido apontado como uma alternativa ambientalmente aceitável para a substituição dos processos de cromatização a base de Cr(VI) no pré-tratamento do alumínio e de suas ligas. O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Dentre os possíveis aditivos, sais de cério têm apresentado promissoras propriedades para inibir o processo de corrosão do alumínio e das suas ligas. O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento eletroquímico da liga de alumínio AA2024-T3 revestida com filme silano obtido a partir de um sol constituído pelo silano 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. A liga de alumínio AA2024T3 foi revestida com um filme de silano empregando-se a técnica de *dip-coating* com velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹ e os ensaios eletroquímicos foram realizados antes e após a realização de defeitos pontuais no filme de silano a fim de avaliar a ação cicatrizante do cério.

Revisão bibliográfica

O alumínio e suas ligas são utilizados em diversos ramos industriais, principalmente no setor aeronáutico e automotivo, devido a sua baixa densidade, maciez e resistência (1). A liga de alumínio 2024-T3, ao ter suas propriedades mecânicas melhoradas com um teor de cobre de 4 a 6%, tem um decréscimo de sua resistência à corrosão devido à presença de intermetálicos que atuam como sítios catódicos ou anódicos na superfície metálica (2). Para aplicação estrutural, as ligas de alumínio podem ser submetidas a tratamentos superficiais como, por exemplo, a pintura que é o principal meio de proteção contra a corrosão das estruturas metálicas.

O processo de pintura industrial utilizado pelas indústrias aeronáuticas e automotivas ocorre em três etapas. A primeira etapa (ou pré-tratamento) consiste na formação de uma

camada de conversão química na superfície metálica. Esta camada tem a função de proteger o metal contra a corrosão e aumentar a adesão entre o substrato metálico e a segunda camada (*primer*). O *primer* é uma camada de tinta orgânica, como epóxi, por exemplo. A terceira camada, ou *top-coating*, é feita com resinas poliuretanas e fornece o acabamento superficial ao metal. O atual processo de pintura utiliza uma camada de conversão química de cromato (à base de cromo hexavalente) como pré-tratamento e a segunda camada (*primer*) também pode conter cromo. Inúmeros processos têm sido propostos para melhorar a resistência à corrosão de ligas de alumínio, visando substituir os pré-tratamentos à base de Cr(VI) que, apesar de fornecerem uma excelente proteção contra a corrosão, são tóxicos e carcinogênicos. Neste contexto os filmes de silanos têm sido propostos como camadas de pré-tratamento. Também há estudos sendo realizados com o objetivo de elaborar uma única camada de silano e tinta (*superprimer*), otimizando o processo de pintura industrial (3).

Os revestimentos à base de silanos, obtidos a partir do processo sol-gel são excelentes promotores de aderência à pintura quando aplicados a diversos metais e ligas, e podem igualmente promover uma boa proteção contra a corrosão por efeito barreira (4,5). Além da facilidade de aplicação em substratos com as mais diversas formas, os processos de sol-gel são verdadeiros candidatos a substituição de revestimentos de conversão química, e mais especificamente à substituição de tratamentos à base de cromo. Os revestimentos silanos foram utilizados, primeiramente, como agentes de acoplamento entre substratos metálicos e resinas orgânicas (6). Ao longo do tempo, estudos mostraram que o tratamento com silanos também auxiliava na proteção contra a corrosão de materiais pintados, na corrosão por pite e filiforme em alumínio (7,8,9) e a corrosão galvânica em diversos metais, como cobre; aço e aço galvanizado; zinco; e ligas de magnésio (10,11,12,13,14). Percussores híbridos como os silanos, por exemplo, apresentam na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional. A camada orgânica age como um filme barreira, pois retarda a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico, fornecendo proteção contra corrosão. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico (15).

O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Dentre os possíveis aditivos, sais de cério e lantânio tem apresentado promissoras propriedades para inibir o processo de corrosão do aço (16), aço galvanizado (17) e de alumínio e suas ligas (18). Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos (19). A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos. A produção destes óxidos e hidróxidos, de forma alternada, promove uma redução da taxa de reações catódicas, aumentando a resistência à corrosão do material (20). Alguns autores concluíram que os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme de silano e um efeito cicatrizante no filme. Desta forma, quando há um rompimento deste filme, os íons cério se deslocam para as regiões catódicas e reagem com o meio formando óxidos ou hidróxidos de Ce III e IV, que precipitam nos defeitos (21).

Materiais e Métodos

Os revestimentos silanos foram obtidos por *dip-coating* a uma velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹ a partir de um sol constituído pelo silano 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS), com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. A Tabela 1 apresenta a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Descrição das amostras

Amostra	Descrição
AA2024-T3	Liga de alumínio AA2024-T3 sem tratamento
AA2024-T3 [0,01]Ce	Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com silano com adição de cério na concentração de 0,01M
AA2024-T3 [0,01]Ce CD	Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com silano com adição de cério na concentração de 0,01M com defeito

A análise morfológica da superfície foi realizada por MEV/EDS. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 5800, com tensão de aceleração 20 keV. As imagens foram obtidas por elétrons retroespalhados e elétrons secundários. Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 30) associado a um analisador resposta em frequência (FRA). Para isso uma célula eletroquímica de três eletrodos foi empregada, sendo o eletrodo de trabalho constituído pelas amostras com área 0,626 cm². Utilizou-se eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e platina como contra eletrodo. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução aerada de NaCl 0,5 M (pH = 6,0).

Para o ensaio de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) as amostras foram monitoradas durante a primeira hora de imersão no eletrólito. As curvas de polarização foram obtidas em um intervalo de varredura de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Os dados obtidos das medidas de polarização potenciostática foram tratados com o software GPES da AUTOLAB para a determinação dos valores de densidade de corrente de corrosão e do potencial de corrosão. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10⁻³ a 10⁵ Hz, utilizando-se para isso um equipamento AUTOLAB modelo PGSTAT 302. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Os sistemas foram monitorados durante 144 horas de imersão. Os ensaios eletroquímicos foram realizados antes e após a realização de defeitos pontuais no filme de silano, obtidos através de um indentador de dureza Vickers, a fim de avaliar a ação cicatrizante do cério.

Resultados e Discussão

Análise morfológica

Como mencionado anteriormente, para os revestimentos elaborados por *dip-coating*, a espessura do filme é função, dentre outros fatores, da velocidade de retirada da amostra da solução. Como no presente trabalho não foi variada a velocidade de retirada nenhuma variação significativa nas espessuras dos filmes foi observada. Os revestimentos apresentaram espessura de camada média de 10,93 ± 0,12 µm. A Figura 1 mostra uma micrografia obtida por MEV, por elétrons retroespalhados e secundários, para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce.

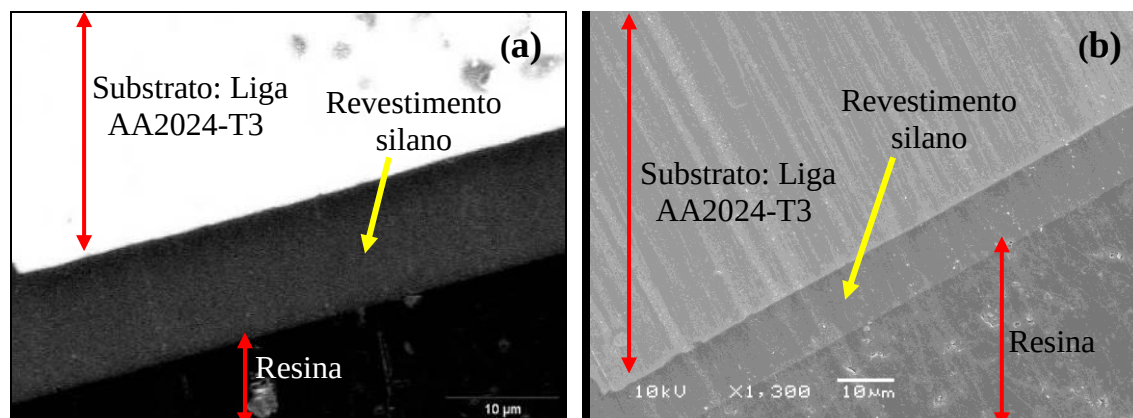


Figura 1: Micrografias obtida por MEV para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce. (a) por elétrons retroespalhados e (b) por elétrons secundários.

Caracterização eletroquímica

Analisando-se os valores de OCP, para o filme silano sem dano (Figura 2 (a)) foi possível observar que as amostras revestidas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação à liga de alumínio sem revestimento. Isto é, o revestimento silano tornou as amostras mais resistentes à corrosão. A presença dos defeitos pontuais causados ao filme silano provocaram o deslocamento dos valores de OCP no sentido dos valores de potencial de circuito aberto observados para a da liga de alumínio sem tratamento com filme silano (0,60V), durante todo o tempo de imersão, evidenciando a presença de descontinuidade no filme (Figura 2 (a)).

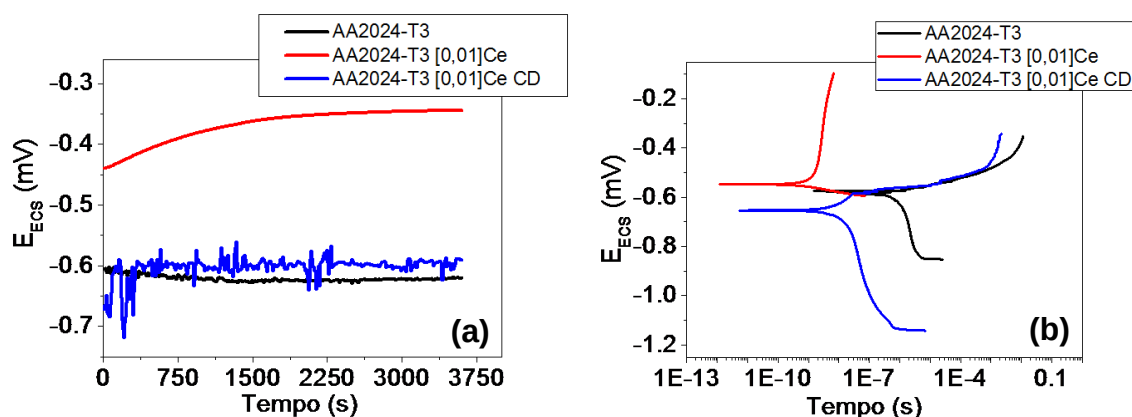


Figura 2: Gráficos de (a) medida do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização obtidas para as amostras de zinco sem e com pós-tratamento com filme silano, com taxa de varredura de 1 mV/s.

A partir da análise das curvas de polarização (Figura 2 (b)) e dos dados obtidos pela simulação das retas de Tafel (Tabela 2) é possível observar que as amostras revestidas com silano apresentaram a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) menor em comparação com a liga de alumínio sem revestimento e os valores dos potenciais de corrosão próximos dos valores observados para a liga de alumínio.

No entanto, para o filme silano com a presença de defeitos, foi possível verificar o aumento dos valores de densidade de corrente de corrosão indicando os danos causados intencionalmente ao filme silano comprometeram a resistência à corrosão do mesmo. Isso

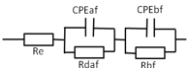
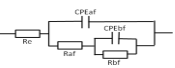
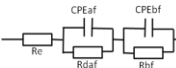
indica que o efeito cicatrizante do cério não foi suficiente para restaurar completamente o efeito barreira inicialmente apresentado pelo filme silano. Além disso, o valor do potencial de corrosão deslocou-se significativamente para potenciais mais ativos.

Tabela 2: Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)
AA2024-T3	-0,578	1,038E-6
AA2024-T3 [0,01]Ce	-0,571	9,53 E-10
AA2024-T3 [0,01]Ce CD	-0,657	9,53 E-9

Modelos de circuitos elétricos equivalentes foram usados para explicar o comportamento eletroquímico obtido a partir dos ensaios de impedância eletroquímica (Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5). Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistências, capacitâncias e outros elementos que possuam um significado físico que possa ser relacionado com a resposta eletroquímica do sistema. As mostram os valores dos parâmetros elétricos obtidos a partir do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância eletroquímica (Figura 3, Figura 4 e Figura 5).

Tabela 3: Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga AA2024-T3 durante 144 horas de imersão em solução de 0,5M NaCl.

AA2024-T3	1h	24h	48h	72h	144h
Circuito equivalente				***	***
Re (Ω.cm ²)	8.13	6.27	8.46	7.73	11.5
CPEaf (Fcm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	6.14E-06	3.35E-05	3.86E-05	4.91E-05	6.63E-05
n	0.87	0.88	0.97	0.89	0.89
Raf (Ω.cm ²)	5.90E+03	2.84E+03	2.92E+03	4.47E+03	7.66E+03
-theta	75°	75°	75°	78°	80°
CPEbf (Fcm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	2.25E-04	5.53E-04	4.96E-04	***	2.95E-04
n	1	0.58	0.70	***	0.65
Rbf (Ω.cm ²)	1.47E+04	1.30E+05	5.22E+04	***	***
-theta	35°	35°	40°	***	***

(***) Segunda constante de tempo não simulada em razão da dispersão dos dados.

Tabela 4: Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce CD durante 144 horas de imersão em solução de 0,5M NaCl.

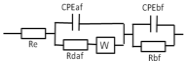
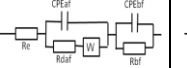
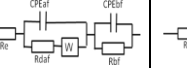
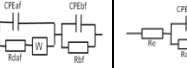
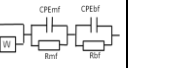
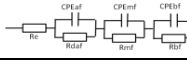
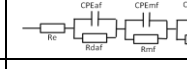
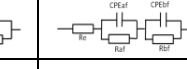
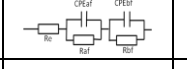
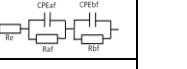
AA2024-T3 [0,01]Ce	1h	24h	48h	72h	144h
Circuito equivalente					
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	261.6	340	331	337	364
CPEaf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	3.52E-09	4.13E-09	4.47E-09	4.63E-09	5.91E-09
n	0.88	0.87	0.87	0.87	0.85
Raf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.33E+05	1.69E+05	1.31E+05	1.28E+05	3.58E+04
-theta	85°	90°	90°	90°	85°
CPEmf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)					8.74E-08
n					1
Rmf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)					5.24E+04
-theta					30°
W (Ω^{-1})	3.43E-06	6.77E-06	8.95E-06	8.99E-06	2.42E-05
CPEbf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	2.15E-06	1.95E-06	1.93E-06	1.94E-06	2.23E-06
n	1	0.95	0.95	0.95	0.85
Rbf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5.09E+07	6.32E+07	6.53E+07	6.94E+07	5.29E+06
-theta	75°	75°	75°	80°	65°

Tabela 5: Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce CD durante 144 horas de imersão em solução de 0,5M NaCl.

AA2024-T3 [0,01]Ce CD	1h	24h	48h	72h	144h
Circuito equivalente					
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	86.6	101.2	146.6	151.8	238.7
CPEaf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	1.39E-07	7.42E-07	6.14E-07	9.16E-07	6.34E-06
n	1	0.99	1	1	0.723
Raf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.22E+04	1.07E+05	1.14E+05	1.06E+05	5.66E+05
-theta	80°	75°	75°	75°	75°
CPEmf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	1.90E-07	1.17E-06			
n	1	1			
Rmf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.22E+05	7.07E+03			
-theta	50°	60°			
CPEbf ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	3.98E-06	1.58E-05	9.04E-06	8.45E-06	1.92E-06
n	0.65	1	0.63	0.63	1
Rbf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.69E+06	1.00E+12	1.88E+06	1.71E+06	7.21E+04
-theta	35°	35°	35°	38°	40°

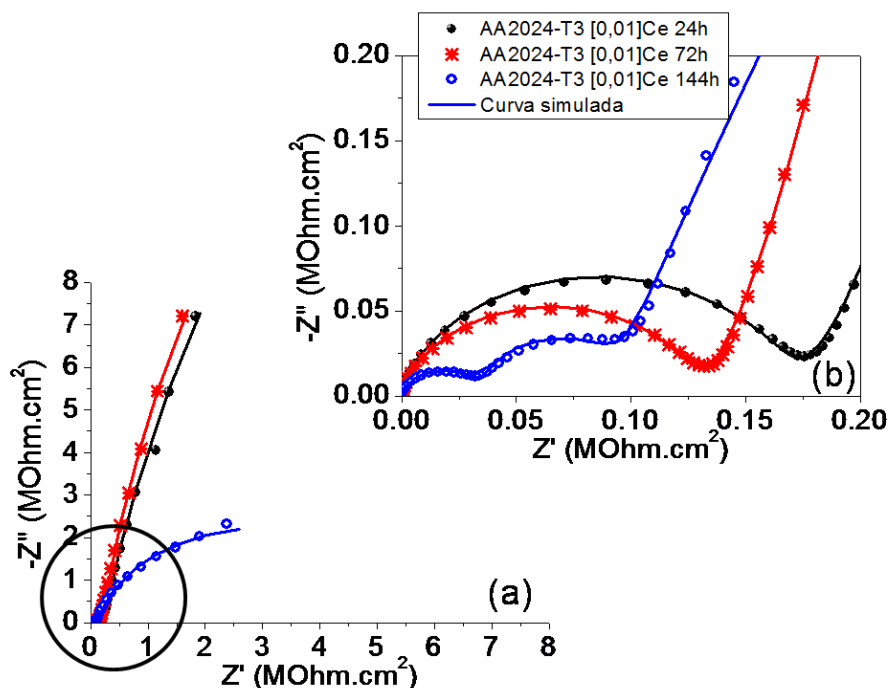


Figura 3: (a) Diagramas de Nyquist obtidos para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce em função do tempo de exposição em solução 0,5M NaCl e (b) detalhe ampliado da região de alta frequência.

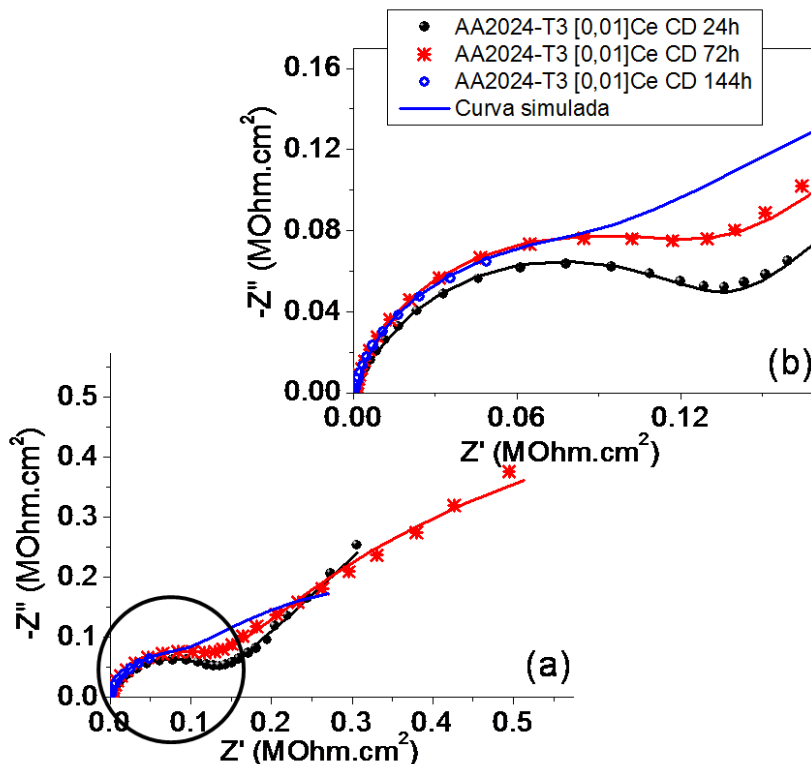


Figura 4: (a) Diagramas de Nyquist obtidos para a amostra AA2024-T3 [0,01]Ce CD em função do tempo de exposição em solução 0,5M NaCl e (b) detalhe ampliado da região de alta frequência.

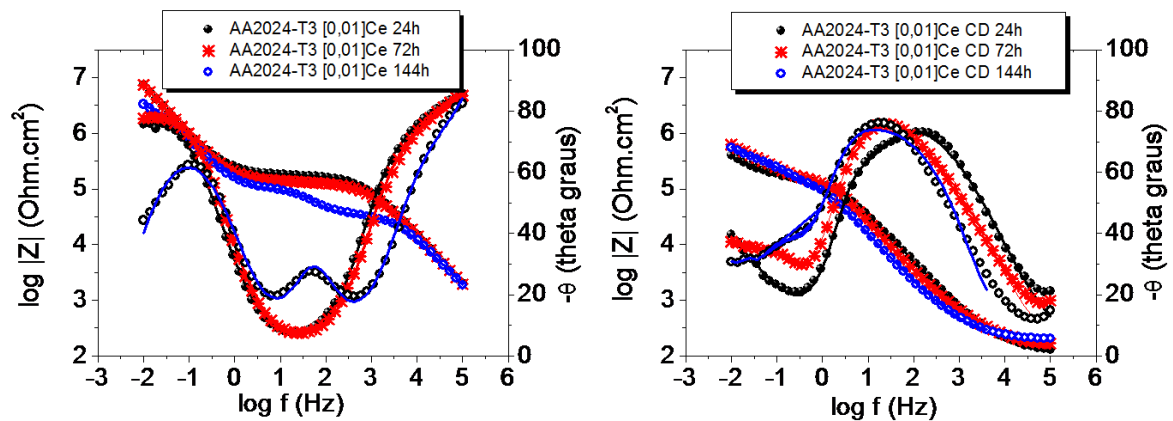


Figura 5: Diagramas de Bode obtidos para as amostras AA2024-T3 [0,01]Ce e AA2024-T3 [0,01]Ce CD em função do tempo de exposição em solução 0,5M NaCl.

Para o tempo de 1 hora, pode-se observar que a amostra AA2024-T3 apresentou duas constantes de tempos: uma na região de altas frequências associada com a camada mais interna de óxido e outra na baixa frequência, relacionada à camada porosa mais externa de óxido. Conforme tem sido mencionado na literatura, o óxido de alumínio apresenta um caráter dúplex, composto de uma camada interna e compacta e outra externa e porosa, cujas constantes de tempo são geralmente identificadas nos ensaios de EIE (22). A partir das 24 horas de imersão a constante de tempo em baixa frequência passou a caracterizar um fenômeno difusional através da camada porosa de óxido mais externa.

O sistema AA2024-T3 [0.01]Ce apresentou até 72 horas de imersão um fenômeno em alta frequência, associado ao filme de silano, outro fenômeno em baixa frequência, associado à resistência à permeabilidade desse filme até a camada de óxidos/hidróxidos presente na interface entre a liga de alumínio e o filme silano (23) e ao próprio processo difusional que caracteriza essa resistência. Após 144 horas há o surgimento de um fenômeno em média frequência associado ao desenvolvimento de um produto formado possivelmente, pelo efeito cicatrizante do cério (óxido/hidróxido de Ce). A amostra AA2024-T3 [0.01]Ce CD apresentou um comportamento semelhante a amostra AA2024-T3 [0.01]Ce, onde o filme de silano, representado pelo fenômeno em alta frequência, continuou apresentando valores de resistência na ordem de $10 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, enquanto que o fenômeno difusional em baixa frequência, referente a resistência a passagem através do filme de silano diminui. O fenômeno em média frequência, visualizado apenas após 144 horas de imersão na amostra AA2024-T3 [0.01]Ce, passou a existir até 24 horas de imersão, desaparecendo posteriormente. Esse fato indica que após a realização do dano no filme silano, o cério agiu inicialmente para formar um produto que “cicatrizasse” esse filme. Isso evidencia o efeito reparador do Ce, contudo, a atuação do Ce não é suficiente para restaurar efeito barreira inicialmente apresentado pelo filme silano. Isso pode ser observado a partir da diminuição dos valores de resistência associados ao fenômeno em baixa frequência (referente a resistência à permeabilidade do filme silano) bem como, dos valores do ângulo de fase associado ao filme silano para o sistema AA2024-T3 [0.01]Ce CD. Além disso, a componente Warburg observada durante todo o tempo de imersão para o sistema AA2024-T3 [0.01]Ce desaparece quando um defeito pontual é provocado no filme de silano (AA2024-T3 [0.01]Ce CD).

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o pós-tratamento da liga AA2024-T3 com o filme silano à base de GPTMS, contendo Ce como inibidor de corrosão, melhorou a resistência à corrosão dessa liga. Foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos após a aplicação do filme silano. Contudo, os resultados obtidos para o filme silano com dano apresentaram o aumento dos valores de densidade de corrente de corrosão indicando que os danos causados intencionalmente ao filme comprometeram a resistência à corrosão do mesmo. Os ensaios de EIE indicaram que após a realização do dano no filme silano, o cério agiu inicialmente para formar um produto que “cicatrizasse” o filme silano, evidenciando o efeito reparador do Ce, contudo, a atuação do Ce não é suficiente para restaurar completamente o efeito barreira inicialmente apresentado pelo filme silano.

Referências bibliográficas

- 1 YASAKAU, K.A.; ZHELUDKEVICH, M.L.; KARAVAI, O.V.; FERREIRA M.G.S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 352-361, 2007.
- 2 T. SUTER, R. ALKIRE, Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. **J. Electrochem. Soc.**, 148 (2001) B36-B42.
- 3 A. SETH, W. J. VAN OIJ, P. PUOMI, Z. YIN, A. ASHIRGADE, S. BAFNA, C. SHIVANE, Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals— An overview and mechanistic study, **Prog. Org. Coat.** 58 (2007) 136-145.
- 4 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(NO₃)₃. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3740-3758, 2006.
- 5 ZHU, D.; OOIJ, W.J.V. Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. **Electrochemical Acta**, v. 49, p. 1113-1125, 2004.
- 6 PLUEDDEMANN, E.P. Silane Coupling agents. New York: Plenum Press, 1982.
- 7 SCIENZA, L.C.; BOSSARDI, K. Tratamentos com silano na proteção à corrosão do alumínio. In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA EM ENGENHARIA. 18, 2003, Itajaí. Anais. Itajaí. 2003.
- 8 OOIJ, W. J. van; ZHU, D. **Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 413-427, 2001.
- 9 WU, K.H.; CHAO, C.M.; YEH, T.F.; CHANG, T.C. **Surface and Coatings Technology**. v. 201, p. 5782-5788. 2007.
- 10 ZUCCHI, F. et al. **Corrosion Science**. v. 43, p. 2853-2865, 2004.

-
- 11 B. Chico, J.C. Galván, D. de la Fuente, M. Morcillo. **Progress in Organic Coatings**, Volume 60, Issue 1, August 2007, Pages 45-53.
- 12 SUBRAMARIAN, V. **Corrosion**. v. 54, n. 3, p. 204-215, 1998.
- 13 YUAN, W.; OOIJ, W. J. van. **Journal of Colloid and Interface Science**. n.185, p. 197-209, 1997.
- 14 GRASSI, V. et al. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 4136-4143. 2006.
- 15 CORREA, P. S. **Comportamento Corrosivo da Liga de Magnésio AZ91 revestida com filmes de metiltrietóxi silano e íons cério..** Porto Alegre. 2008. 84p. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de química, Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.
- 16 BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; CALVINO, J.J.; MARCOS, M.; PÈREZ-OMIL, J.A.; VIDAL, H. Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors. **J. Alloys Compd.** 225 (1995) 638.
- 17 ARAMAKI, K. The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl, **Corros. Sci.** 43 (2001) 1573.
- 18 TAMBORIM, S.M.; MAISONNAVE, A.P.Z.; AZAMBUJA, D.S.; ENGLERT, G.E. An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. **Surface and Coating Technology**, v.202, p. 5591-6001, 2008.
- 19 ARENAS M.A.; DE DAMBORENEA, J.J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. **Electrochimica Acta** 48 (2003) 3693-3698.
- 20 MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.; FERREIRA, M.G.S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. **Progress in Organic Coatings** 44 (2002) 111-120.
- 21 V. Palanivel, Y. Huang and W. J. van Ooij. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings** 53 (2005) 153–168.
- 22 G.W.WALTER, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, **Corros. Sci.** 26 (1986) 681 – 703.
- 23 D. ÁLVAREZ, A. COLLAZO, M. HERNÁNDEZ, X.R. NÓVOA, C. PÉREZ. Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys. **Progress in Organic Coatings**, xxx (2009) xxx–xxx.