

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).

Preparation and characterization of silane films obtained from a sol consisting of 3 – (trimethoxysilylpropyl) methacrylate and tetraethoxysilane On AA2024T3 aluminum alloy

¹Sandra Raquel Kunst, ²Marlla Vallerius Da Costa, ³Patrícia dos Santos Correa,
⁴Jean Pierre Bonino, ⁵Elodie Xuereb, ⁶Célia de Fraga Malfatti

ABSTRACT

Silane coatings obtained by sol-gel process have been proposed as an alternative to post-treatment of aluminum alloys. Several processes of post-treatment have been proposed to improve the corrosion resistance of aluminum alloys, and the process based on hexavalent chromium is frequently employed. However, due to environmental restrictions, the use of hexavalent chromium has been avoided. Silanes are hybrid compounds that provide characteristics of polymeric materials, such as flexibility and functional compatibility, and ceramic materials, such as high mechanical strength. The silane films act as a physical barrier that hinders the penetration of aggressive species. Corrosion inhibitors are usually added to the silane film in order to associate self-healing properties to the barrier film. In this study, the aluminum alloy AA2024T3 was coated with a silane film obtained from a sol composed by silanes precursor: 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS) with addition of cerium nitrate at a concentration of 0.01mol.L^{-1} . The morphology and electrochemical behavior, of silane films from different withdrawal speeds of the sol were evaluated. Due to the high roughness of the substrate, the thickness of the obtained coatings showed a significant variation and this effect was confirmed from electrochemical experiments which indicated the presence of discontinuities in the silane film.

¹ Mestre, Engenharia Industrial Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM – Lapec.

² Mestre, Bacharel em Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM – Lapec.

³ Mestre – Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto da Química – Departamento de Inorgânica.

⁴ Dr., Institut Carnot CIRIMAT - Université Paul Sabatier.

⁵ Dr., Institut Carnot CIRIMAT - Université Paul Sabatier.

⁶ Dr., Professora - Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM – Lapec.

RESUMO

Revestimentos de silanos obtidos pelo processo sol-gel têm sido propostos como alternativa para o pós-tratamento de ligas de alumínio, empregadas em diversos ramos industriais, destacando-se no setor automotivo e aeronáutico. Inúmeros processos de pós-tratamento têm sido propostos para melhorar a resistência à corrosão de ligas de alumínio, sendo o processo de cromatização, à base de cromo (VI), o mais empregado. No entanto, devido às restrições ambientais, o uso de cromo hexavalente tem sido evitado. Os silanos são compostos híbridos que fornecem características de materiais poliméricos, como flexibilidade e compatibilidade funcional, e de materiais cerâmicos, como alta resistência mecânica. Os filmes de silanos agem como uma barreira física que dificulta a penetração de espécies agressivas. Normalmente inibidores de corrosão são adicionados ao filme de silano visando associar ao filme barreira características de filme auto-cicatrizante. No presente trabalho a liga de alumínio AA2024T3 foi revestida com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Diferentes velocidades de retirada do sol foram empregadas. Em função da elevada rugosidade do substrato, a espessura dos revestimentos obtidos apresentou uma variação significativa e esse efeito pode ser confirmado a partir dos ensaios eletroquímicos que evidenciaram a presença de descontinuidades no filme de silano.

Palavras-chaves: Alumínio, silano, Revestimento, corrosão.

1 INTRODUÇÃO

A liga de alumínio mais utilizada nas indústrias automobilística e aeronáutica é a AA2024-T3. Em função disto, muitos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos a fim compreender o mecanismo de corrosão desta liga. A distribuição heterogênea de fases ricas em cobre na microestrutura da liga é a causa principal para a sua baixa resistência à corrosão localizada⁽¹⁾. Porém o mesmo também precipita sob a forma de intermetálicos maiores que apresentam

atividade eletroquímica diferente da matriz, formando micropilhas galvânicas, e aumentando à incidência da corrosão localizada ⁽²⁾.

Cromatos têm sido amplamente empregados como tratamento para alumínio e suas ligas, contudo apesar da proteção à corrosão existe o inconveniente da presença de compostos de Cr (VI) os quais são tóxicos e carcinogênicos⁽³⁾. Assim, por questões ambientais, estudos de métodos de proteção alternativos, capazes de substituir eficientemente os compostos à base de cromo, têm sido considerados por diversos grupos de pesquisa⁽⁴⁾.

Entre os revestimentos protetores que tem sido proposto como substitutos aos processos de cromatização e ambientalmente aceitáveis estão as camadas híbridas orgânico-inorgânicas. O pós-tratamento pode ser obtido por meio de revestimentos com filmes de silanos. Esse revestimento age como um filme barreira, pois retarda a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico, fornecendo proteção contra corrosão^(5, 6, 7). Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico⁽⁸⁾.

Os revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação. Um método de aplicação deste sol-gel é o *dip-coating*, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada⁽⁹⁾.

O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos⁽¹⁰⁾. A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos⁽¹¹⁾. A produção destes óxidos e hidróxidos, de forma alternada, aumenta a resistência à corrosão do material⁽¹²⁾.

No presente trabalho a liga de alumínio AA2024T3 foi revestida com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelos precursores TMSOMA e TEOS com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 mol.L⁻¹.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Alumínio AA2024-T3

Ligas de alumínio são usadas como materiais automotivos e aeronáuticos, devido à sua elevada

força/rigidez, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A resistência à corrosão se deve à película passiva de óxido que se forma naturalmente e que impede o contato direto do substrato com o meio. Porém, quando exposta a ambientes agressivos, esta película não é suficiente para a proteção completa do metal, e o alumínio e suas ligas reagem com espécies do meio, principalmente o cloreto, para formar interfaces complexas. Na presença desta espécie, a película passiva é suscetível ao ataque localizado podendo levar ao desenvolvimento da corrosão por pites. Esta forma de corrosão pode conduzir a um ataque estrutural agindo como local para iniciação de rachaduras estruturais devidas a um mecanismo de corrosão sob tensão⁽²⁾.

A corrosão por pites do alumínio e de suas ligas já foi amplamente estudada por diversos autores^(13, 1, 14, 15), tendo sido sugeridos vários estágios de pites para explicar a iniciação e o crescimento da corrosão localizada. De uma maneira geral, descreve-se que três estágios são importantes para o desenvolvimento deste tipo de corrosão: quebra do filme passivo, crescimento de pites metaestáveis e crescimento de pites estáveis maiores. Tem sido sugerido que a corrosão localizada é mais controlada pelos fatores relacionados à estabilização e ao crescimento dos pites que pelas propriedades da película passiva, que teria importância secundária para este tipo de corrosão⁽¹⁴⁾.

A liga de Al 2024-T3 tem em média em sua composição: (3,8-4,9) % Cu, (1,2-1,5) % Mg, (0,3-0,9) % Mn, 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,1 % Cr, Zn e Ti, e o restante de alumínio⁽¹⁶⁾.

2.2 Camadas de sol-gel

Camadas orgânicas que possam servir de ligantes entre superfícies metálicas e camadas de pintura têm despertado o interesse dos investigadores como potenciais substitutas das camadas de cromato, dentre elas os revestimentos híbridos obtidos por processo sol-gel são das mais promissoras^(17, 18, 19, 20), estas camadas combinam propriedades de materiais orgânicos poliméricos com propriedades de materiais cerâmicos, podendo ter suas propriedades modificadas para formar um revestimento com características otimizadas⁽²¹⁾. De acordo com a literatura, uma variedade de metais, alcóxidos, de sais ou de nitratos pode ser usada como precursor para a síntese⁽¹⁸⁾. A camada é submetida à hidrólise e condensação formando uma matriz tridimensional e contínua com características orgânicas e inorgânicas.

O processo sol-gel foi inicialmente desenvolvido para a obtenção de revestimentos de óxidos inorgânicos a partir de precursores de alcóxidos de silício, como por exemplo, o tetraetilortosilicato (TEOS) e o silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA), cujo processo de cura se dá a temperaturas elevadas. Este tipo de tratamento leva à formação de fissuras no revestimento que podem ser prejudiciais segundo a utilização do material. Desta maneira um compromisso teve de ser encontrado entre a densificação da cerâmica e o emprego de altas temperaturas para evitar a aparição destes defeitos⁽²⁾. Os revestimentos híbridos obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas mais baixas, condição esta que é fundamental, visto que seu componente orgânico não suporta temperaturas elevadas⁽²⁰⁾. Estes revestimentos têm-se mostrado potenciais substitutos dos tratamentos à base de cromo (VI) porque combinam as características mecânicas e químicas de seus componentes orgânicos e inorgânicos, produzindo filmes duros, resistentes à abrasão e aderentes ao substrato metálico, sendo também flexíveis, espessos e, principalmente, funcionalmente compatíveis com revestimentos orgânicos poliméricos, como as tintas⁽²²⁾. Recentemente, a síntese de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos tem adquirido grande importância⁽²³⁾, principalmente por via alcóxido. Neste processo, utiliza-se um alcóxido modificado de forma isolada ou combinado com um alcóxido dito clássico. O alcóxido modificado possui uma cadeia orgânica diretamente ligada a um átomo metálico. A ligação M-C é bem mais estável que a ligação M-O, assim, quando da reação de hidrólise, a ligação M-C não será quebrada, o que permite a introdução de agrupamentos orgânicos ligados quimicamente em uma rede inorgânica⁽²⁴⁾.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Elaboração dos Revestimentos

Os revestimentos estudados neste trabalho foram elaborados no laboratório CIRIMAT (Institut Carnot CIRIMAT – *Université Paul Sabatier*). O revestimento foi obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos TMSPMA (silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato - $C_{10}H_{20}O_5Si$) e TEOS (Tetraetoxisilano - $C_8H_{20}O_4Si$) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Os revestimentos foram obtidos variando-se a velocidade de retirada das amostras da solução (10 cm.min^{-1} , 20 cm.min^{-1} e 30 cm.min^{-1}).

A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1 - Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Descrição
AA2024-T3	Liga de alumínio AA2024-T3 sem revestimento
Alumínio/sol-gel (10 cm.min ⁻¹)	Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com silano (velocidade de retirada 10 cm.min ⁻¹)
Alumínio/sol-gel (20 cm.min ⁻¹)	Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com silano (velocidade de retirada 20 cm.min ⁻¹)
Alumínio/sol-gel (30 cm.min ⁻¹)	Liga de alumínio AA2024-T3 revestida com silano (velocidade de retirada 30 cm.min ⁻¹)

3.2 Caracterizações dos Revestimentos

3.2.1 Caracterização Morfológica

Para a análise morfológica da superfície foi realizada a partir da técnica MEV-EDS utilizou-se o equipamento JEOL-JSM 5800 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS, com tensão de aceleração 20 keV.

As espessuras dos revestimentos silanos obtidos por *dip-coating* foi determinada por análise de imagens da seção transversal dos revestimentos, obtidas por MEV.

3.2.2 Caracterização Elétrica

A condutividade foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos, e a voltagem medida entre os terminais internos.

3.2.2 Caracterização Eletroquímica

As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em uma faixa de potencial de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 200 mV acima do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos tendo como eletrodo de referência em eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o como contra-eletrodo, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi NaCl 5 %. Monitorou-se também o potencial de circuito aberto com o tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização morfológica

As espessuras dos revestimentos silanos por obtidos por *dip-coating* em função da velocidade de retirada das amostras da solução $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ estão apresentadas na Tabela 2. Como se esperava quanto maior a velocidade de retirada, maior a espessura de camada obtida para o filme silano⁽⁹⁾. Contudo, em função da elevada rugosidade do substrato, a espessura dos revestimentos obtidos apresentou uma variação significativa.

Tabela 2 - Espessura de camada dos filmes silanos obtidos sobre alumínio AA2024-T3.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
Alumínio/sol-gel ($10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,633	0,036
Alumínio/sol-gel ($20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,854	0,085
Alumínio/sol-gel ($30 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,071	0,187

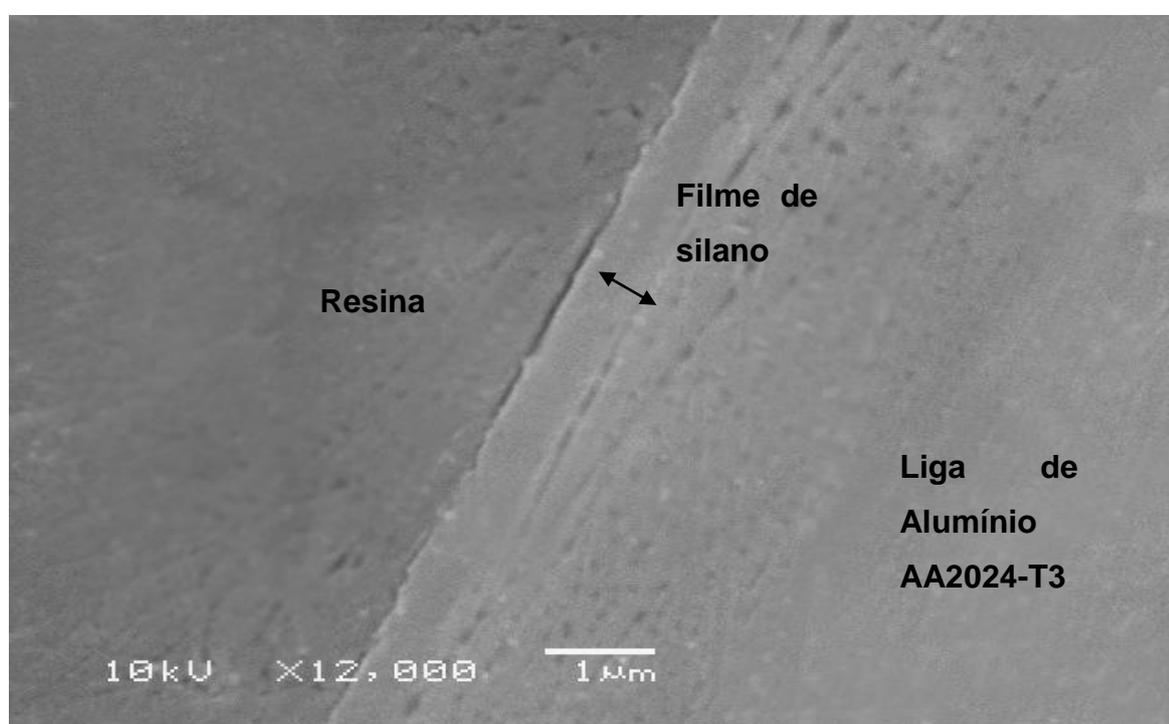


Figura 1 - Micrografia obtida no MEV: seção transversal do revestimento silano obtido com velocidade de retirada de $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2 Caracterização elétrica

A medida de resistividade mostrou que as amostras revestidas com silano apresentaram valores semelhantes as amostras sem revestimento o que evidencia a descontinuidade do filme de silano concordando com os resultados obtidos a partir do ensaio eletroquímico.

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Potencial de Circuito Aberto x tempo

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação desse potencial com o tempo de imersão (Figura 2).

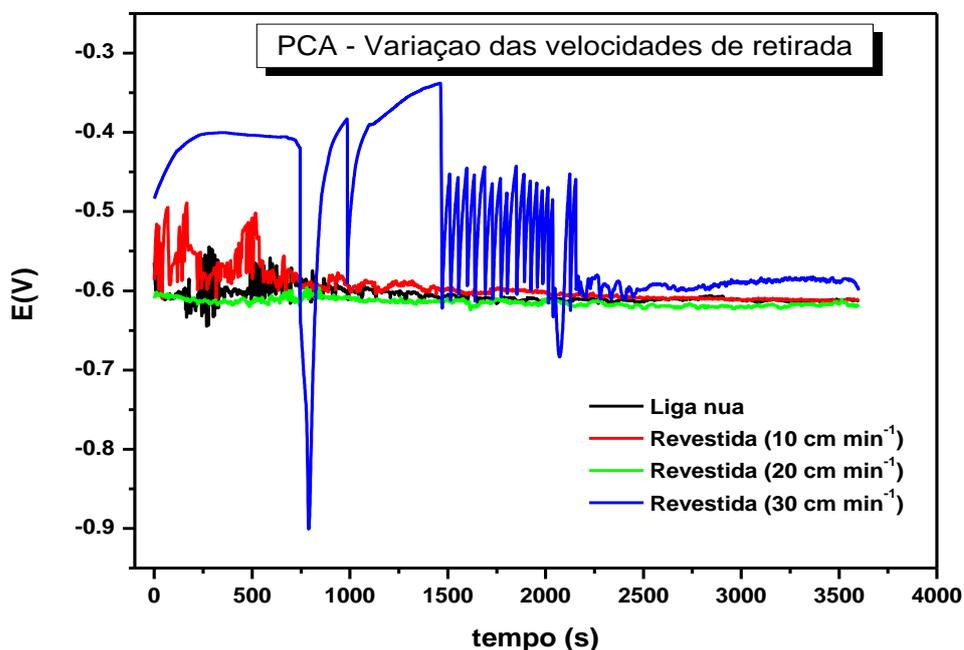


Figura 2 - Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão para revestimentos obtidos com diferentes velocidades de retira.

O filme de silano formou uma barreira entre as ligas de alumínio e o meio e, portanto, promoveu um descolamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos. Contudo, os valores dos potenciais de circuito aberto observados para os substratos de alumínio revestidos com o filme silano (com diferentes velocidades de retirada da amostra) ficaram próximos dos valores verificados para o substrato de alumínio sem revestimento e apresentaram uma oscilação importante com o tempo de imersão. Isso indica que o filme de silano, provavelmente, apresenta defeitos superficiais, fazendo com que o potencial de circuito

aberto medido esteja associado principalmente à formação de óxido ou hidróxido ação de cério e alumínio.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização mostraram que o potencial de corrosão dos filmes silanos ficou muito parecido com o potencial verificado para o substrato de alumínio o que indica que o filme de silano obtido não constitui uma barreira efetiva entre substrato e o meio.

Como foi mencionado anteriormente, em função da elevada rugosidade do substrato, a espessura dos revestimentos obtidos apresentou uma variação significativa e esse efeito pode ser confirmado a partir dos ensaios eletroquímicos que evidenciaram a presença de descontinuidades no filme de silano.

4.2.2 Curvas de Polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas na Figura 4, foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para os sistemas estudados.

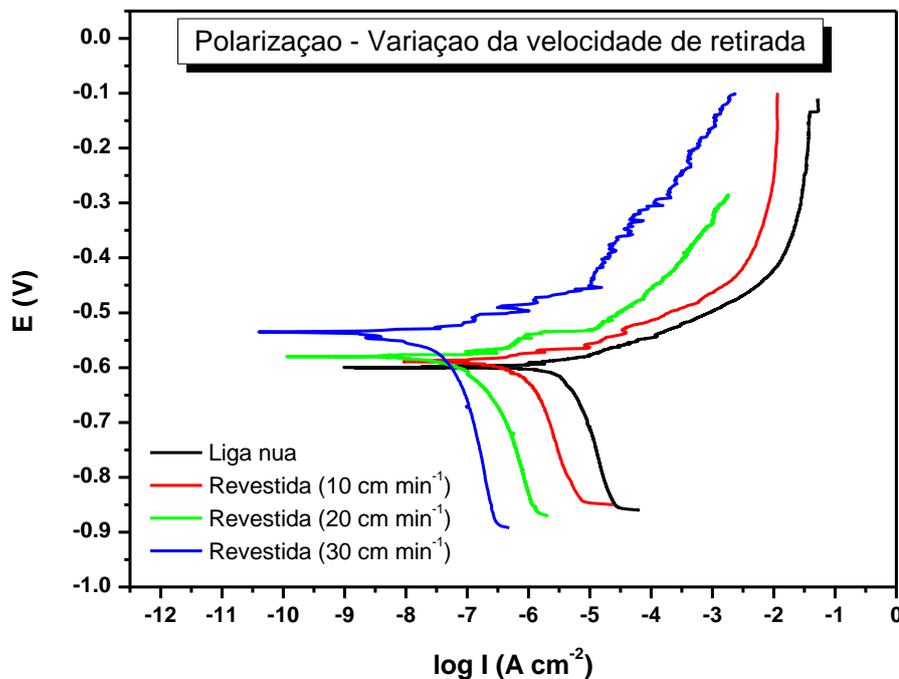


Figura 3 - Curvas de polarização obtidas para as amostras das ligas de alumínio AA2024T-3, sem e com pós-tratamento sol-gel com velocidade de retirada das amostras da solução 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Tabela 1) mostraram que potencial de corrosão dos filmes silanos ficou muito parecido com o potencial verificado para o substrato de alumínio o que indica que o filme de silano obtido não constitui uma barreira efetiva entre substrato e o meio. Contudo, o pós-tratamento com silano promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do I_{corr} para todos os revestimentos estudados. Isso evidencia o efeito positivo da presença do filme de silano na proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024T3, mas também chama a atenção para a possibilidade do desenvolvimento de corrosão localizada devido às possíveis discontinuidades presentes nesse filme. É preciso observar com muito critério a forma de corrosão que será desenvolvida por esses sistemas, pois se a presença de defeitos pontuais no filme de silano favorece a corrosão localizada nas ligas de alumínio, o que pode ter conseqüências graves e indesejáveis.

Tabela 3 - Dados obtidos partir das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB.

	Ligas de Alumínio	Al/sol-gel 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	Al/sol-gel 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	Al/sol-gel 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$
i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$4,202 \times 10^{-7}$	$2,296 \times 10^{-7}$	$2,324 \times 10^{-8}$	$2,393 \times 10^{-9}$
E_{corr} (mV_{ECS})	-597	-589	-580	-536
R_p ($\text{ohms}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$3,210 \times 10^2$	$4,562 \times 10^3$	$8,740 \times 10^3$	$7,424 \times 10^4$

Todos os sistemas com pós-tratamento com o filme de silano (com diferentes velocidades de retirada da amostra) apresentaram deslocamento da curva catódica e da curva anódica. Esse efeito verificado era esperado considerando-se que ao revestimento silano foi adicionado cério, que atua, de acordo com alguns autores, como inibidor catódico e anódico, ainda que alguns autores defendam à atuação do cério apenas como inibidor catódico⁽²⁵⁾.

As imagens obtidas no MEV para os revestimentos após o ensaio de polarização, as amostras (Figura 4 a Figura 6) mostram o ataque localizado comprovando o que indicaram os resultados obtido pela cura de polarização.

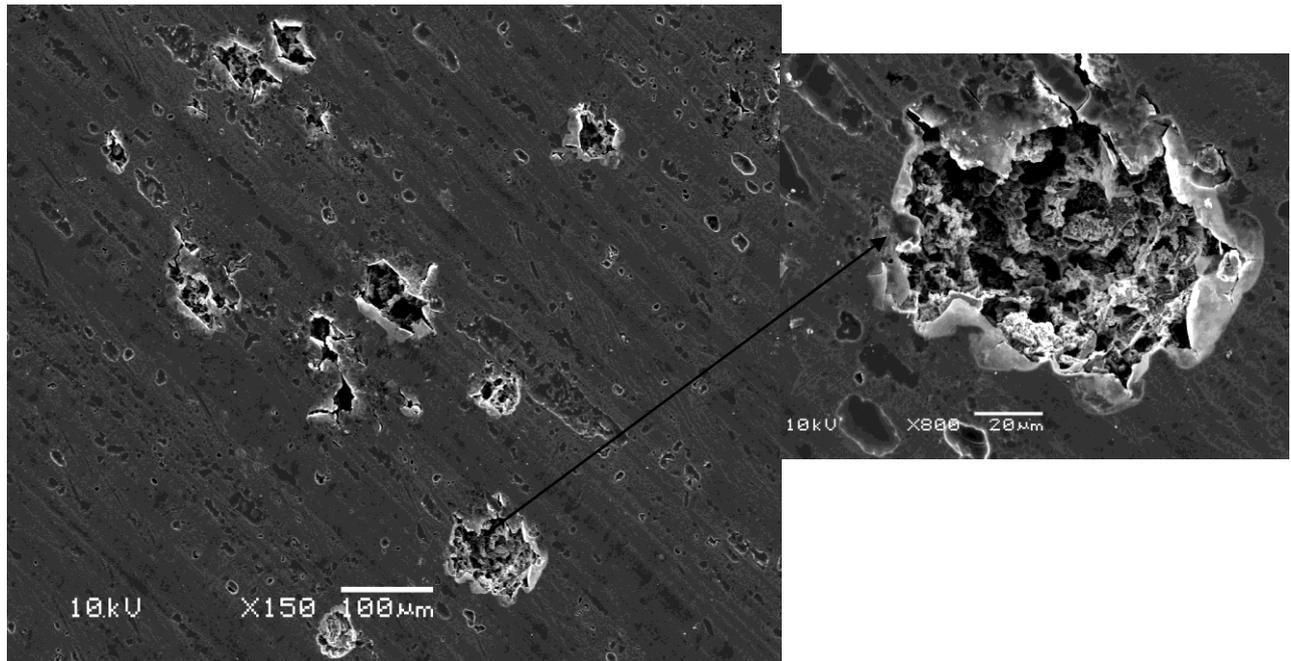


Figura 04 - Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização para o revestimento silano obtido com velocidade de retirada de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (Alumínio/sol-gel $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$)

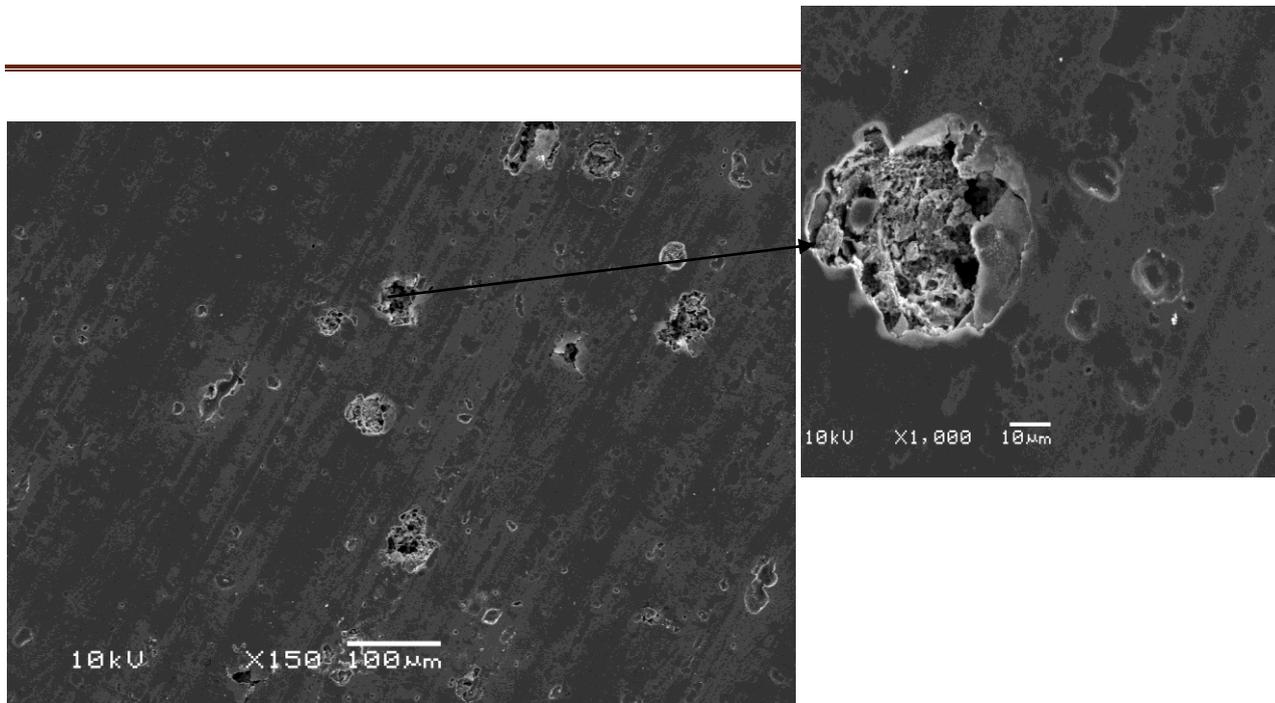


Figura 05 - Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização para o revestimento silano obtido com velocidade de retirada de $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Alumínio/sol-gel $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)

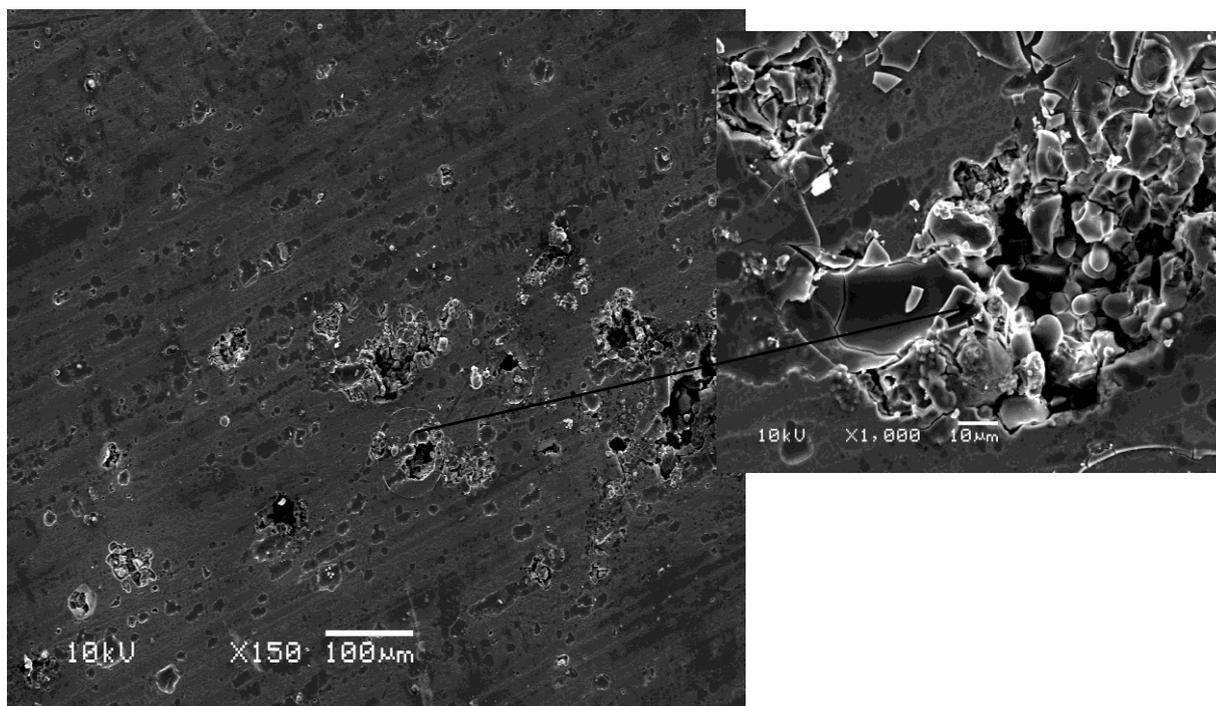


Figura 06 - Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização para o revestimento silano obtido com velocidade de retirada de $30 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Alumínio/sol-gel $30 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) .

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que os filmes de silanos obtidos apresentaram descontinuidades o que diminuiu sua eficácia como um filme barreira. Contudo, o pós-tratamento com o filme silano promoveu, de um modo geral, o aumento da resistência de polarização para os sistemas estudados, causando uma conseqüente diminuição da taxa de corrosão, sendo esse efeito mais importante quanto maior a espessura do filme, ou seja, quanto maior a velocidade de retirada do substrato do sol. Ainda assim, é preciso observar com muito critério a forma de corrosão que será desenvolvida por esses sistemas, pois a presença de defeitos pontuais no filme de silano pode favorecer a corrosão localizada do substrato de alumínio e, portanto, ter conseqüências graves e indesejáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

¹ BUCHHEIT, R. G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Localized corrosion behavior of alloy 2090- the role of microstructural heterogeneity Corrosion , Houston, v. 46, n. 8, p. 610-617, 1990.

² PALOMINO, L.H.M. Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. São Paulo, p.5-15, 2007.

³ SANTOS, F.R.S.; CHAO, L.Y.; SILVA, M.R.; LUI, A. Estudo Comparativo entre o Processo de Cromatização Hexavalente e Trivalente. In: XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO – UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, 2007, São José dos Campos. São Paulo: 2007. p. 576-578.

⁴ PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. IPT, 1993. 2º vol.

⁵ 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.

⁶ 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*, Oxford, v. 48, n. 11, p. 3740-3758, 2006.

⁷ 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.

⁸ AQUINO, I. P. Caracterização da superfície do aço-carbono abnt 1008 revestida com organosilanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. 2006. 129p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

⁹ L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, *Acta Physiochim.*, U.R.S.S, 17, p. 42-54, 1942.

¹⁰ ARENAS M.A.; DE DAMBORENEA, J.J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. *Electrochimica Acta* 48, p. 3693-3698, 2003.

¹¹ MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. *Electrochimica Acta*. n. 52, p. 7486–7495, 2007.

¹² GEARY, M.; BRESLIN, C. B. The influence of dichromate and cerium passivation treatments on the dissolution of Sn/Zn coatings. *Corrosion Science*, 39, Issue 8, 1341-1350, 1997.

¹³ SMIALOWSKA S. Z. Pitting corrosion of aluminum *Corrosion Science*, v. 41, n. 9, p. 1743-1767, 1999.

¹⁴ FRANKEL, G. S.; ZHANG, W. Anisotropy of localized corrosion in AA2024-T3 *Electrochemical and Solid-State Letters*, Pennington, v. 3, n. 6, p. 268-270, 2000.

¹⁵ CAMPESTRINI, P.; V preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy AN WESTING, E. P. M.; DE WIT, J. H. W. Influence of surface Part II: EIS investigation *Electrochimica Acta*, New York, v. 46, n. 17, p. 2631-2647, 2001.

¹⁶ALCOA. Pittsburgh. 2024 sheet and plate. Disponível em: www.alcoa.com/aerospace/em/product. Acesso em: 20 nov. 2009.

¹⁷ VOEVODIN, N. N.; GREBASCH, N. T.; SOTO, W. S.; KASTEN, L. S.; GRANT, J. T.; ARNOLD, F. E.; DONLEY, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, Lausanne, v. 41 n. 4, p. 287-293, 2001.

¹⁸ PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T.; DONLEY, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, Lausanne, v. 41, n. 4, p. 261-265, 2001.

¹⁹ HOFACKER, S.; MECHEL, M.; MAGER, M.; KRAUS, H. Sol-gel: a new tool for coatings chemistry *Progress in Organic Coatings*, Lausanne, v. 45, n. 2-3, p. 159-164, 2002.

²⁰ METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials – a review. *Progress in Organic Coatings*, Lausanne, v. 41, n. 4, p. 233-238, 2001.

²¹ MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. Some factors governing the coating of organic polymers by sol-gel Derived Hybrid Materials *Journal Sol-Gel Science and Technology*, Dordrecht v. 27, n. 1, p. 7-14, 2003.

²² ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 351, n. 14-15, p. 1307-1311, 2005.

²³ ZHELUDKEVICH, M. L.; SER RA, R.; MONTEMOR, M. F.; MIRANDA SALVADO, I M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, 2006.

²⁴ SCHMIDT, H.; WOLTER, H. Organically modified ceramics and their applications *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.121, n. 1-3, p. 428-435, 1990.

²⁵ FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel substrates. *Electrochimica Acta*, New York, v.52, n.24, p. 2927–2935.