

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).

## Revestimento a base de TEOS/ácido fosfônico como proteção anticorrosiva para a liga

AA2024

Viviane Dalmoro<sup>1</sup>, João Henrique Z. dos Santos<sup>2</sup>, Denise Schermann Azambuja<sup>3</sup>

### Abstract

The AA 2024 alloy has been extensively used in aerospace industry due to their excellent mechanic properties. However, the presence of copper-rich intermetallic particles can create galvanic cells stimulating the pitting corrosion in chloride-containing solution and increasing the dissolution of the aluminum matrix. Therefore, the AA 2024 alloy is a commercial aluminum alloy highly susceptible to localized corrosion, needing the application of anticorrosive coatings. The silanization process has been investigated as a promising alternative to replace the chromate surface treatment. The aim of this work was to investigate the corrosion behavior of the AA 2024 alloy in NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, coated with TEOS/phosphonic acid. The deposition solution used consist of 4% TEOS dissolved in 90:6 volume ratio ethanol and water. Three pre-treatments were evaluated before of the deposition of TEOS/phosphonic acid layer on the substrate: immersion in 0.05 mol.L<sup>-1</sup> acetic acid solution, immersion in 0.5 mol.L<sup>-1</sup> NaOH and the combination of these two procedures. The pre-treatment with 0.05 mol.L<sup>-1</sup> acetic acid shows higher efficiency, which can be attributed to the dissolution of the intermetallics present in the alloy.

### Resumo

A liga AA2024 é amplamente usada na indústria aeroespacial devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, a presença de partículas intermetálicas associadas ao Cu pode gerar na superfície da liga células galvânicas de ação local acentuando a corrosão por pites e estimulando a taxa de dissolução da matriz de alumínio. Desta forma, a liga AA2024 se constitui uma das ligas comerciais de Al mais propensas à corrosão localizada, necessitando de revestimentos anticorrosivos. O processo de silanização tem sido investigado como uma alternativa para substituição ao processo de cromatização, o qual propicia proteção contra a corrosão e aumenta a adesão de revestimentos orgânicos. O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento corrosivo da liga AA2024 em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, revestida com tetraetilortossilicato (TEOS)/ácido fosfônico. A solução usada para a deposição consiste de 4% de TEOS dissolvido em etanol, água na proporção volumétrica 90:6, respectivamente. Foram avaliados três pré-tratamentos para o substrato antes da deposição da camada (TEOS)/ácido fosfônico: imersão em 0,05 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético, imersão em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH, e a combinação dos dois. O pré-tratamento com 0,05 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético mostrou maior eficiência, atribuído à dissolução dos intermetálicos presentes na liga.

**Palavras-chave:** ácido fosfônico, AA2024, corrosão

<sup>1</sup> Doutoranda, Química Industrial – IQ- FRGS

<sup>2</sup> Dr-professor adjunto – IQ-UFRGS

<sup>3</sup> Dr-professor adjunta – IQ-UFRGS

## Introdução

O alumínio e suas ligas têm sido amplamente usados em muitos campos devido as suas excelentes propriedades, tais como baixa densidade, alta condutividade e facilidade de manuseio[1]. De um modo geral, o óxido de alumínio é estável numa faixa de pH de 4,5 a 9,0 [2], porém é danificado em meios agressivos, como os que contêm cloretos. Entre as ligas de alumínio, destaca-se a liga AA2024 amplamente usada na indústria aeroespacial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, com a presença de partículas intermetálicas associadas ao Cu e Mg são geradas células galvânicas que acentuam a corrosão localizada da liga. Desta forma, é necessário um pré-tratamento superficial que aumente a resistência à corrosão e a adesão do tratamento de pintura posterior. O substrato é, geralmente, submetido a um pré-tratamento que usa íons cromato. A cromatização atende satisfatoriamente as exigências de um pré-tratamento, porém não é considerada ambientalmente correta, devido à alta toxicidade do cromo hexavalente.

Para reduzir a aplicação de produtos baseados em Cr(VI), numerosos processos têm sido investigados entre os quais os silanos apresentam-se como uma alternativa promissora, [1,3-13] que tem chamado grande atenção das indústrias nos últimos anos. Tais revestimentos foram testados para vários metais como alumínio e ligas [4-7,13] ferro e aço [3,8,9] e magnésio[10-12]. Ligas de alumínio e aços são os materiais mais investigados. Dependendo do silano utilizado, os filmes formados possuem boa proteção à corrosão e propriedades de adesão para revestimentos orgânicos como epóxi, poliuretano, poliésteres, e acrílicos [3].

Este trabalho objetiva avaliar a influência do pré-tratamento a que foi submetida a liga AA2024-T3 antes da deposição de filmes TEOS (tetraetilortossilicato) com incorporação do ácido fosfônico ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) na proteção à corrosão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

## Revisão da literatura

A ação na proteção à corrosão dos revestimentos à base de silano ocorre através da formação de um filme barreira. Entretanto, estes revestimentos contêm poros, defeitos e áreas com menor reticulação, que favorecem a entrada de espécies agressivas, tornando-se sítios preferenciais de iniciação da corrosão[7]. Pesquisadores reportam que a dopagem com inibidores como sais de cério [7,8] e inibidores orgânicos [13] propicia uma melhor performance dos revestimentos. Kramov e colaboradores [11] reportam que a liga de

magnésio AZ31B com revestimento hídrido orgânico-inorgânico funcionalizado com fosfonatos apresenta um aumento das propriedades de adesão de revestimentos orgânicos e resistência à corrosão superior à liga nua após 30 minutos de imersão em solução Harrison. Resultados semelhantes foram observados por Lamaka e colaboradores [12] com um revestimento de silano funcionalizado com fosfonato após duas semanas de imersão em  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl. Este comportamento é resultado da combinação das propriedades de barreira do silano com as fortes ligações Mg-O-P entre os fosfonatos e o substrato metálico.

Os ácidos fosfônicos são usados como inibidores da corrosão metálica, por exemplo, do alumínio [14] e do aço [15]. Stefenel e colaboradores [14] constataram que a adsorção sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de um ácido fosfônico em NaCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 6 evitou a adsorção de  $\text{Cl}^-$ , levando à formação de um complexo de Al(III) insolúvel e à diminuição significativa da taxa de dissolução de Al naquele meio agressivo. O mesmo efeito [16] é menor para o Zn e pode ser explicado pelo princípio de ácidos e Bases Duros e Moles. Os ácidos fosfônicos atuam como bases duras de Lewis e formam complexos mais estáveis com  $\text{Al}^{3+}$ , que se comportam como ácidos mais duros que  $\text{Zn}^{2+}$ .

Hector e colaboradores [17] propuseram que os grupamentos fosfônicos  $\text{PO}(\text{OH})_2$ , ligam-se através de uma reação de condensação ácido-base com os grupos hidróxidos presentes na superfície do alumínio.

Maege e colaboradores [18] investigaram ácidos alquil-fosfônicos, ácidos graxos, alquilsilanos e alquilsiloxanos como inibidores de corrosão. Segundo este estudo dependendo do pH e da solução estes compostos são capazes de reagir espontaneamente com a superfície de óxido de alumínio. Os grupos fosfônicos tendem a se ligar com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por interações eletrostáticas enquanto as cadeias orgânicas alinham-se perpendicularmente à superfície, permitindo, assim, a ligação com revestimentos orgânicos posteriores, como as tintas. As moléculas que possuem estas características são chamadas de auto-organizáveis (*self-assembled*). De acordo com o teste de umidade, entre todas as moléculas estudadas, os ácidos fosfônicos apresentaram a melhor proteção à corrosão. Reis e colaboradores [19] submeteram a liga Al5052-H32 a dois pré-tratamentos: limpeza alcalina e limpeza alcalina seguida por imersão em solução  $320 \text{ g.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$  HF antes da imersão em solução  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de alcano fosfonato. Os resultados de MEV/EDS indicam que com o pré-tratamento alcalino ocorre preferencial ataque da matriz próxima aos precipitados ricos em Fe. Já para o pré-tratamento alcalino + ácido há dissolução dos intermetálicos ricos em Fe e

muitos pites. Os valores de impedância total são maiores para o revestimento com pré-tratamento alcalino + ácido, isto foi atribuído à remoção dos precipitados e formação de uma camada de óxido com melhores características devido à ação do  $\text{HNO}_3$ , favorecendo a adsorção de moléculas auto-organizáveis.

O pré-tratamento é um parâmetro pouco investigado na literatura. De maneira geral, os pré-tratamentos baseiam-se na imersão em soluções alcalinas comerciais[5-7]. Frignani e colaboradores [5] verificaram que em ausência do pré-tratamento da liga de alumínio AA7075 por 30 s em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH antes da deposição de filmes de n-Octadecil – trimetoxi-silano as reações anódicas na superfície da liga previamente lixada e desengordurada não foram reduzidas, o inverso foi constatado com o pré-tratamento alcalino. Os autores concluíram que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis e a superfície metálica não pode ocorrer quando há carência de uma superfície hidroxilada.

### **Procedimento Experimental**

Corpos de prova de liga de alumínio AA2024-T3 foram submetidos ao polimento mecânico com lixas de carbetto de silício até granulometria 1200 seguido por enxágüe em água destilada e secagem com ar quente. Antes da imersão das amostras em banho de alcóxido de silício, três pré-tratamentos foram testados após o polimento mecânico conforme descrito abaixo:

A: imersão por 5 min em  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ácido acético, denominado aac;

B: A seguido de imersão por 2 min em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH (pH 12,0), denominado aacn e

C: imersão por 2 min em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH (pH 12,0), denominado n.

Após a imersão nas soluções de ácido acético e NaOH as amostras foram lavadas com água destilada e secas com ar quente.

O banho foi preparado através da mistura de 4% v/v tetraetilortosilicato, 90% etanol e 6% de uma solução aquosa contendo ácido fosfônico, de modo que a concentração final de ATMP no banho fosse  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ATMP, e foi denominado TN4. O banho foi submetido à agitação por 1h e deixados em repouso por três dias.

Após os pré-tratamentos as placas foram imersas no banho, o qual já havia ficado em repouso, onde permaneceram por 30 minutos. Na etapa seguinte ocorreu o processo de cura por 1 h em temperatura 90-100°C.

Os experimentos eletroquímicos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente em solução aquosa  $0,05 \text{ molL}^{-1}$  NaCl (pH ~ 6,2). Utilizando a tradicional célula eletroquímica de três eletrodos: como eletrodo de trabalho foi usado placas de AA2024-T3 com área exposta de  $1 \text{ cm}^2$ , como contra-eletrodo utilizou-se uma tela de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais no texto são relativos ao ECS.

Curvas amperométricas foram obtidas no potencial de  $-0,3\text{V}(\text{ECS})$  por 1200 s. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA), utilizando um aparelho AUTOLAB-PGSTAT 30, sob controle potenciostático com uma amplitude de 10 mV e no intervalo de frequências de 100 kHz até 10 mHz.

Na análise de superfície utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e as amostras foram polidas com lixa até granulometria 2500. O equipamento utilizado para o MEV-EDS foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 kV. As imagens de MEV apresentadas no trabalho foram obtidas por elétrons retroespalhados e as placas foram metalizadas com carbono antes da análise.

## **Resultados e Discussão**

### **Caracterização Eletroquímica**

O comportamento eletroquímico da liga revestida com  $\text{TEOS}/5 \times 10^{-4} \text{ATMP}$ , denominado TN4, após os três pré-tratamentos foi avaliado através de EIE. Os diagramas de Bode da liga revestida com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4 após 24h e 72h de imersão em NaCl  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  são apresentados na Figura 1. Uma diferença intensa pode ser observada entre eles, visto que o módulo de impedância total ( $|Z_t|$ ) é mais de 1,0 ordem de grandeza maior para o filme aacTN4.

Os espectros da liga com filmes aacnTN4, assim como o do filme nTN4, possuem uma constante de tempo na alta frequência centrada em torno de 2 Hz e a partir de 0,1 Hz percebe-se o surgimento de outro processo de relaxação. O perfil do ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência da liga revestida com aacTN4 atinge o máximo valor em frequências maiores que os revestimentos com pré-tratamento alcalino, além disso, é mais alargado que os demais compreendendo as frequências entre 1 kHz e 100 mHz, caracterizando um processo de adsorção sobre o metal. A constante de tempo que aparece

nos espectros da liga revestida com TN4 após os três pré-tratamentos na alta frequência pode ser relacionada com a presença de um filme na superfície da liga, enquanto que a da baixa frequência pode ser relacionada com o processo de corrosão do metal devido aos poros e defeitos do revestimento que permitem a entrada de água e eletrólito, como reportado por Tamborim e colaboradores [20] e por Hu e colaboradores [21].

Os maiores valores encontrados para o ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência dos filmes aacTN4 em relação aos filmes previamente tratados com NaOH podem indicar a redução do controle difusional para este revestimento.

Os dados obtidos foram fitados para os revestimentos aacTN4, nTN4 e aacnTN4 utilizando o circuito equivalente  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(R_{BF}CPE_{BF})])$ , onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $CPE_{AF}$  e  $R_{AF}$  é a capacitância e a resistência da alta frequência, respectivamente,  $R_{BF}$  e  $CPE_{BF}$  resistência e capacitância da baixa frequência. O elemento constante de fase CPE foi usado para substituir a capacitância a fim de considerar a não-homogeneidade da camada. A impedância da CPE depende da frequência de acordo com a Equação 1, onde  $Z_{CPE}$  é a impedância,  $Q$  é a pseudo-capacitância,  $\omega$  a frequência angular e  $n$  pode apresentar valores entre 0 e 1,  $n=0,5$  difusão,  $n=0$  resistor e  $n=1$  capacitor [22].

$$1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^n \quad (\text{Equação 1})$$

Na Figura 2 é mostrada a evolução das resistências e capacitâncias para os três filmes com tempo de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Os valores de  $R_{AF}$  para a liga revestida com nTN4 e aacnTN4 são em torno de 3 kOhm cm<sup>2</sup>, ligeiramente maiores que  $R_{AF}$  da liga nua, entretanto a melhora não é significativa. Para o filme aacTN4 o valor de  $R_{AF}$  é cerca de trinta vezes maior do que os filmes com tratamento alcalino até 48h. Após 7 dias atinge 26 kOhm cm<sup>2</sup>, valor ainda elevado em relação aos outros filmes. Os revestimentos com pré-tratamento a base de NaOH exibem valores elevados de  $C_{AF}$ , 249  $\mu\text{F cm}^{-2}$  e 203  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , para nTN4 e aacnTN4, respectivamente, após 48 h de imersão. Durante todos os tempos estudados a  $C_{AF}$  para estes revestimentos é semelhante a da liga nua. A  $C_{AF}$  para a liga revestida com aacTN4 é 13  $\mu\text{F cm}^{-2}$  após 24 h de imersão, aumentando com tempo, atingindo 43  $\mu\text{F cm}^{-2}$  após 72 h de imersão em solução de cloreto. A tendência de diminuição de  $R_{AF}$  e aumento de  $C_{AF}$  com o tempo de exposição em solução de NaCl, apresentada pelos três revestimentos, pode ser associada com a penetração de água e/ou eletrólito rede de sílica. Os resultados encontrados

revelam que o revestimento aacTN4 trata-se de um filme com melhores propriedades anticorrosivas.

Para os filmes aacnTN4 e nTN4 desde o início os valores de  $R_{BF}$  são baixos, diminuindo com o passar do tempo de imersão. A partir de 72 h para nTN4  $R_{BF}$  é em torno de 4 kOhm  $cm^2$ . Apesar da liga revestida após pré-tratamento com ácido acético o mesmo comportamento, após 72 h é 85 kOhm  $cm^2$ . Indicando maior resistência à corrosão frente à liga revestida após tratamento alcalino. A tendência geral é o aumento do valor de  $CPE_{BF}$  para os três revestimentos sugerindo que o processo de corrosão ocorre continuamente no meio de cloreto. Entretanto, a  $CPE_{BF}$  da liga com o filme de aacTN4 é cerca de uma ordem de grandeza menor nos tempos de exposição estudados do que para os outros dois revestimentos, mais um indício da melhor desempenho anticorrosivo deste filme.

O pré-tratamento alcalino antes da deposição de silano tem sido reportado por vários pesquisadores[5-7], este tratamento aumentaria a concentração de hidroxilas na superfície do alumínio, e dessa forma, mais ligações metalo-siloxano seria formadas, produzindo um filme mais protetor[5]. A eficiência deste pré-tratamento é dependente da composição da liga, tempo de imersão e pH da solução. O comportamento observado no presente trabalho pode ser atribuído ao fato dos íons hidróxidos da solução 0,5 molL<sup>-1</sup> NaOH (pH 12,0) reagirem com óxido de alumínio formando o íon aluminato [2].

Conforme Beccaria e colaboradores [23] a proteção à corrosão ocorre devido a um efeito sinérgico entre o óxido de alumínio e o filme de silano, assim a dissolução do óxido de alumínio obtida com o pré-tratamento alcalino faz com que eficiência de proteção à corrosão seja diminuída.

O cobre é altamente suscetível ao ácido acético sendo dissolvido preferencialmente durante o pré-tratamento com ácido acético. A partir dos dados de EDS verificou-se que ocorre uma diminuição da quantidade de Cu na superfície metálica em torno de 20%, para liga pré-tratada com ácido acético em relação à liga somente lixada. Assim há uma diminuição de partículas mais nobres na superfície da liga [24], sendo que a menor razão catodo-anodo desacelera a corrosão galvânica.

Na Figura 3 é apresentado a cronoamperometria no potencial anódico de -0,3V para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4, cujo potencial de corrosão no início do ensaio foi -0,630; -0,612V; -0,619V e -0,703V, respectivamente. Os resultados da cronoamperometria confirmam que a liga com o filme aacTN4 apresenta melhor

desempenho anticorrosivo, uma vez que a corrente é três vezes menor em relação à liga nua e ao filme nTN4 e duas vezes menor que o filme aacnTN4. A corrente atinge o patamar em poucos segundos para a liga com o filme nTN4, evidenciando o baixo nível de proteção deste revestimento. A diminuição das correntes anódicas deve-se a barreira física da rede de sílica que reduz a área ativa da liga e a ação dos ácidos fosfônicos.

### **Caracterização da superfície**

Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga com o revestimento aacTN4 antes da imersão é possível identificar as ranhuras do polimento mecânico e a presença de grumos (Figura 4), os quais têm formato irregular e nas análises de EDS foi verificada a presença de Al, Cu, O, Si e P com percentagem mássica de Si 70,51% e de P 1,15%. Os pontos brancos (ponto 2) assim como na liga nua correspondem aos intermetálicos Al-Cu-Mn-Fe e apresentam pequena quantidade de Si 2,60%, maior que a concentração nominal de Si da liga, em torno de 0,5% e 0,48% de P. No ponto 3 não foi detectado silício, e a concentração de P é baixa igual a 0,17%, valor acima da estimativa de erro, sugerindo que os ácidos fosfônicos podem se ligar e/ou adsorver ao substrato metálico independente da presença de TEOS. Filmes não uniformes concordam com os resultados eletroquímicos, onde mostram ser eficientes até 15 dias. Conforme Hu e colaboradores[21] a complexa composição dos intermetálicos na liga AA2024 pode impedir a formação de um filme sol-gel uniforme.

As micrografias das amostras nTN4 e aacnTN4 (Figura 5 (a) e (b)) mostram uma camada craqueada. Isto pode ser ocasionado pelo vácuo do microscópio, pelo processo de secagem e/ou ser um revestimento altamente defeituoso. No espectro geral de EDS alta percentagem de Si 44,25% para nTN4 e 35,38% para aacnTN4 foi detectada. Conforme reportado por Frignani e colaboradores [5] o tratamento com NaOH propicia o aumento da concentração superficial de hidroxilas, dessa forma, mais ligações metalo-siloxano são formadas contribuindo na formação de um filme mais uniforme e protetor. Entretanto neste trabalho o tratamento com NaOH é deletério no desempenho anticorrosivo do filme, fato relacionado com as rachaduras destes revestimentos, as quais tornam-se zonas preferenciais para o ataque dos íons cloreto e como mencionado anteriormente com a dissolução do óxido de alumínio.

## Conclusões

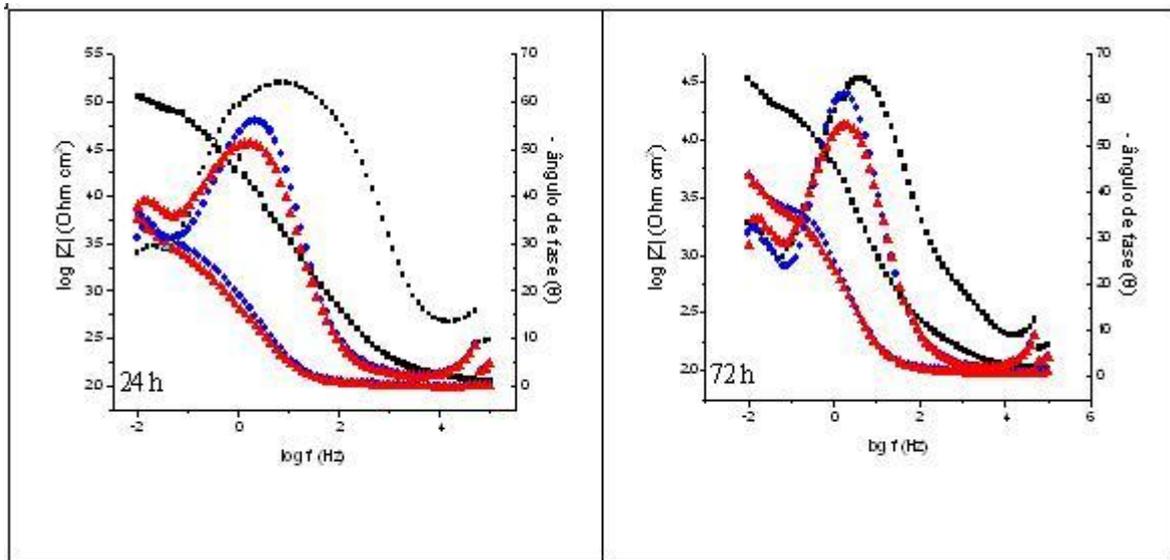
O efeito protetor dos revestimentos TEOS/Fosfônicos mostrou-se dependente do pré-tratamento da liga. Entre os pré-tratamentos testados o pré-tratamento alcalino não foi eficiente, possivelmente devido à dissolução do filme de óxido formado sobre a liga. Por outro lado, o pré-tratamento com ácido acético apresentou melhor desempenho, devido à dissolução dos intermetálicos ricos em Cu permitindo a formação de um revestimento com maiores níveis de proteção.

## Referências bibliográficas

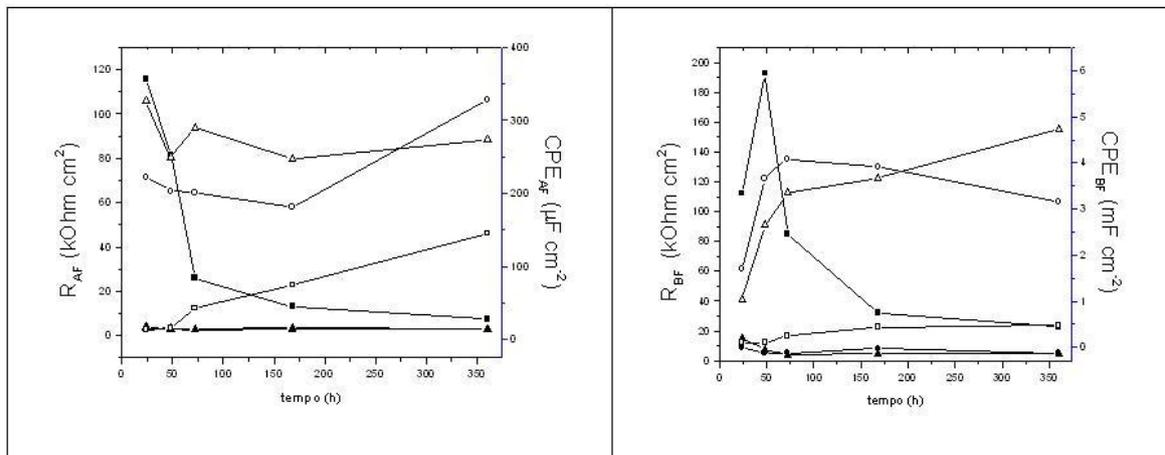
- 1 LIU, Y.; SUN, D.; YOU, H.; CHUNG, J.S. **Applied Surface Science** v.246, p.82-89, 2005.
- 2 POURBAIX, M., Atlas d'équilibres électrochimiques. (Gauthier-Villars & Cie Éditeur-Imprimeur-Libraire, Paris, (1963) p. 168.
- 3 WANG, X.; LI, G.; LI, A.; ZHANG, Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates **J. of Materials Processing Technology** v.186, p259-267, 2007.
- 4 METROKE, T.L.; GANDHI, J.S; APBLETT, A. Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy **Progress in Organic Coatings** v.50, p231-246, 2004.
- 5 FRIGNANI, A.; ZUCCHI, F.; TRABANELLI, G.; GRASSI, V. Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain **Corrosion Science** v.48, p.2258–2273, 2006.
- 6 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 Composition of the films formed **Progress in Organic Coatings** v. 54, p.322-331, 2005.
- 7 ZHELUDKEVICH, M.L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M.F.; YASAKAU, K.A.; SALVADO, I.M.M.; FERREIRA, M.G.S. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance **Electrochimica Acta** v.51, p.208–217, 2005.

- 8 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** v.57, p.67-77, 2006.
- 9 FLIS, J.; KANOZA, M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air **Electrochimica Acta** v.51, p. 2338–2345, 2006.
- 10 KIM, J.; WONG, K.C.; WONG, P.C.; KULINICH, S.A.; METSON, J.B.; MITCHELL, K.A.R. Characterization of AZ91 magnesium alloy and organosilane adsorption on its surface **Applied Surface Science** v.253, p. 4197–4207, 2007.
- 11 KRAMOV, A.N.; BALBYSHEV, V.N.; KASTEN, L.S.; MANTZ, R.A. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys **Thin Solid Films** v.514, p.174-181, 2006.
- 12 LAMAKA, S.V.; MONTEMOR, M.F.; GÁLIO, A.F.; ZHELUDKEVICH, M.L. TRINDADE, C.; DICK, L.F.; M.G.S. FERREIRA Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B **Electrochimica Acta** v.53, p.4773–4783, 2008.
- 13 QUINET, M.; NEVEU, B.; MOUTARLIER, V.; AUDEBERT, P.; RICQ, L. Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil **Progress in Organic Coatings** v.58, p.46–53, 2007.
- 14 STEFENEL, M.M.; VUANO, B.M.; MAYER, C.E. Corrosion inhibition of pure aluminum by morpholine-methylene-phosphonic acid in neutral chloride solution **Corrosion** v.57, p. 898, 2001.
- 15 GUNASEKARAN, G.; PALANISAMY, N.; APPA RAO, B. V.; MURALIDHARAN, V. S. Synergistic inhibition in low chloride media **Electrochimica Acta** v.42, p.1427-1434, 1997.
- 16 MÜLLER, B.; FÖRSTER, I. Derivatives of phosphoric and phosphonic acid as corrosion inhibitors for Zinc Pigments' **Corrosion Science** v.38, p.1103-1108, 1996.
- 17 HECTOR JR, L.G.; OPALKA, S.M.; NITOWSKI, G.A.; WIESERMAN, L.; SIEGEL, D.J.; YU, H.; ADAMS, J.B. Investigation of vinyl phosphonic acid/hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) reaction enthalpies **Surface Science** v.494, p.1-20, 2001.
- 18 MAEGE, I.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; ADLER, H.-J. P.; BRAM, C.; JUNG, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces **Progress in Organic Coatings** v.34, p.1–12, 1998.

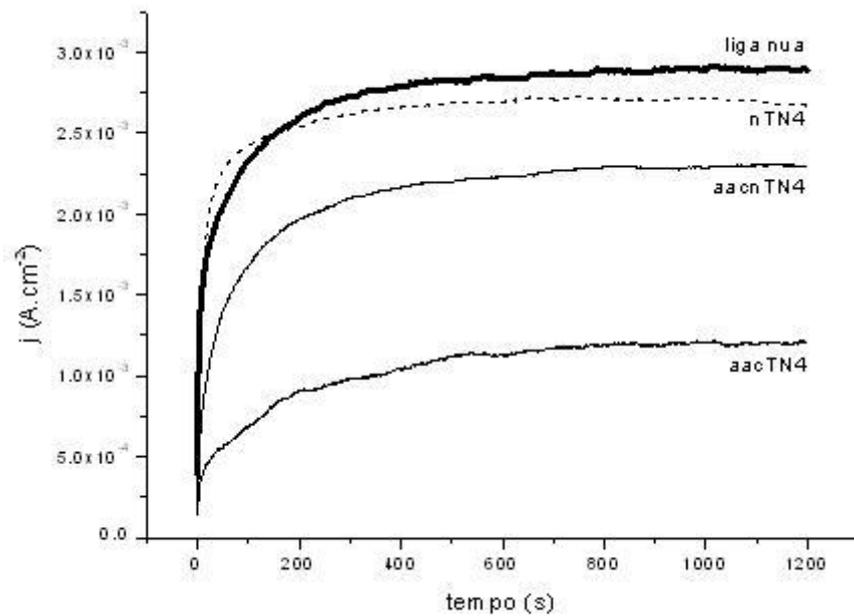
- 
- 19 REIS,F.M.; MELO, H.G.; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer **Electrochimica Acta** v.51, p.1780-1788, 2006.
- 20 TAMBORIM, S.M.; MAISONNAVE, A.P.Z.; AZAMBUJA, D.S; ENGLERT, G.E. An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate **Surface & Coatings Technology** v.202, p.5991–6001, 2008.
- 21 HU, J.-H.;LIU,L; ZHANG, J.-Q.; NAO, C-N. Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy **Electrochimica Acta** v.51, p.3944–3949, 2006.
- 22 MÈTIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R.; GRUBAC,Z; BRINIC,S. **Journal of Applied Electrochemistry.**, v.24, p.772-778, 1994
- 22 MÈTIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R.; GRUBAC,Z; BRINIC,S. Impedance spectroscopic study of aluminum and Al-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing compounds **Journal of Applied Electrochemistry.**, v.24, p.772-778, 1994.
- 23 BECCARIA, A.M.; CHIARUTTINI, L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions **Corrosion Science**, v.41, p.885-889, 1999.
- 24 PALOMINO, L. E.M.; CASTRO, J.F.W; AOKI, I.V.; MELO, H.G Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys **J. Braz. Chem. Soc**, v.14, p.651-659, 2003.

**FIGURAS**

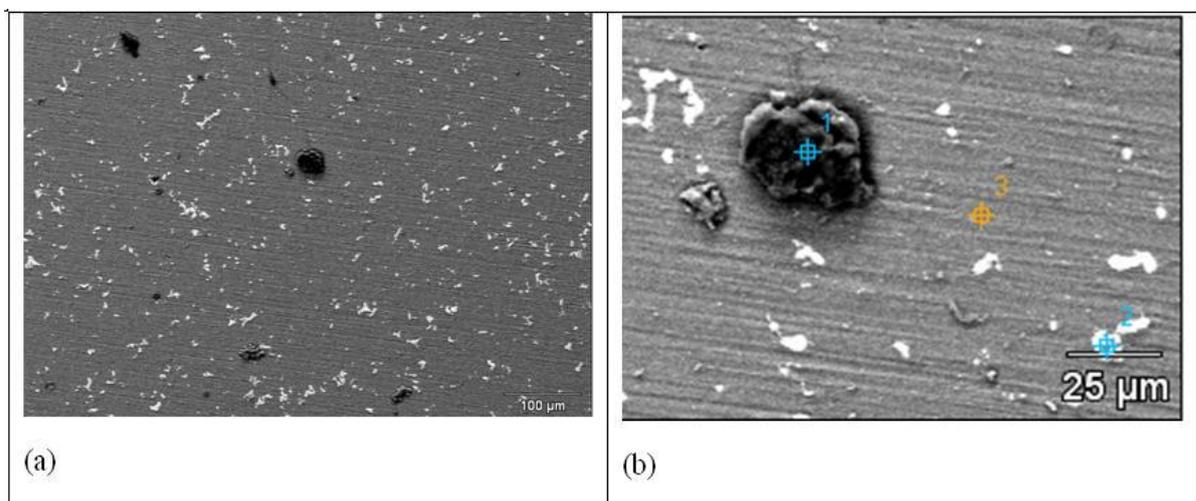
**Figura 1:** Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 com os filmes aacTN4(■), aacnTN4(●), nTN4(▲) após 24h e 72h de imersão em NaCl 0,05molL<sup>-1</sup>



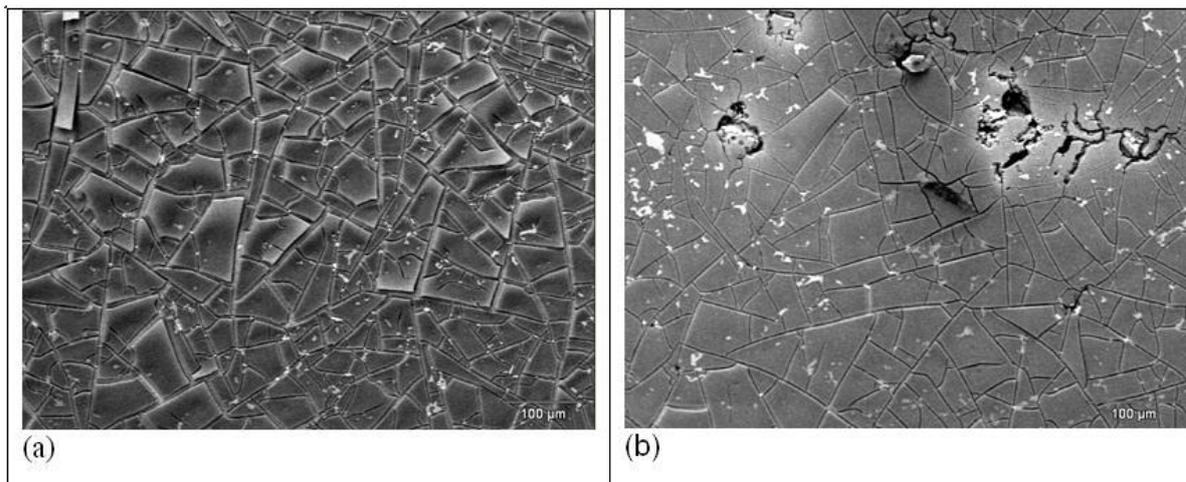
**Figura 2:** Evolução da resistência (símbolos fechados) e da capacitância (símbolos abertos) da alta e da baixa frequência



**Figura 3:** Cronoamperometria aplicando o potencial anódico  $-0,3\text{V}(\text{ECS})$  para a liga AA2024-T3 e com os filmes aacTN4, aacnTN4 e nTN4 após 24h de imersão em  $0,05\text{molL}^{-1}$  NaCl.



**Figura 4:** Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filme aacTN4 antes da imersão.



**Figura 5:** Microscopia eletrônica de varredura para a liga AA2024 com o filmes nTN4 (a) aacnTN4 (b) antes da imersão.