

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## **Influência da adição de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> em um filme híbrido na liga AZ31 na proteção contra a corrosão**

**Riberto N. Peres<sup>a</sup>, Maria F. Montemor<sup>b</sup>, Hercílio G. de Melo<sup>c</sup>, Patricia H. Suegama<sup>d</sup>**

### **Abstract**

The aim of this work is to investigate by electrochemical techniques the corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by hybrid films based on tetraethyl orthosilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) with the addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. The techniques used to evaluate the corrosion resistance of the coatings were the open circuit potential (Eoc) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl solution. In order to discuss the anticorrosion properties of the coatings, EIS data were fitted using electrical equivalent circuit (EEC), and morphological characterization of the films was performed by optical microscopy (OM). The results showed that the coatings protected the Mg alloy from corrosion and that the addition of the nanoparticles bear some influence on the electrochemical results. Among the investigated formulations, the film filled with 300 mg.L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> nanoparticles provided the best corrosion protection. The morphological characterization showed the formation of corrosion products on the metal surface during the immersion. OM observation after the EIS experiments showed cracks in all samples, indicating that the decrease in the corrosion resistance of the hybrid films is due to water penetration.

**Keywords:** AZ31 alloy, hybrid film, EIS, morphological characterization

### **Resumo**

Esse trabalho tem o objetivo investigar por meio de técnicas eletroquímicas a proteção contra corrosão da liga de magnésio AZ31 com filmes híbridos à base de tetraetil ortosilano (TEOS) e 3-glicidoxipropiltri-metoxissilano (GPTMS), com adição de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. As técnicas utilizadas para avaliar a resistência dos filmes contra a corrosão foram o potencial em circuito aberto (Eoc) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A fim de discutir as propriedades anticorrosivas, os resultados de EIS foram ajustados com circuitos elétricos equivalentes (CEE), e a caracterização morfológica dos filmes foi realizada por microscopia óptica (MO). Os resultados mostraram que os filmes protegeram a liga de magnésio contra a corrosão e que a adição das nanopartículas influenciou os resultados eletroquímicos. Entre eles, o que forneceu melhor proteção foi o filme com adição de 300 mg.L<sup>-1</sup> de sílica. Na caracterização morfológica foi observada a formação de produto de corrosão na superfície metálica devido à imersão no meio agressivo. A análise por MO após os ensaios de EIS mostrou trincas em todas as amostras, indicando

<sup>a</sup> Aluno de graduação, UFGD – Estudante.

<sup>b</sup> PhD, IST - Engenharia Química.

<sup>c</sup> PhD, USP - Engenheiro Química.

<sup>d</sup> PhD, UFGD – Química.

que o decaimento da resistência à corrosão se deve à penetração do filme híbrido pelo eletrólito.

**Palavras-chave:** liga AZ31, filme híbrido, EIS, caracterização morfológica.

## **Introdução**

---

Uma das principais características das ligas de Mg é apresentar baixa densidade específica. Este tem sido um fator importante para o uso generalizado de peças fundidas destas ligas. As ligas de Mg são caracterizadas por um conjunto único de propriedades, que são características valiosas para muitas aplicações industriais, dentre elas pode-se destacar: são leves, de alta condutividade térmica, estabilidade dimensional e características de amortecimento além de serem recicláveis. Na indústria aeroespacial, podem representar uma inovação tecnológica se forem utilizadas para estruturas com baixo peso, impulsionada principalmente pela crescente importância da economia de combustível e redução de emissões de CO<sub>2</sub>. (1-3) Um dos principais problemas enfrentados pela indústria são os danos dos materiais, devido à corrosão. A corrosão de longa duração não pode ser completamente evitada, mas pode ser retardada mediante a utilização de novas ligas, inibidores de corrosão ou de revestimentos protetores. A deterioração metálica ocorre por meio de produtos químicos e/ou reações eletroquímicas entre a superfície do metal e o ambiente, as principais espécies no processo de corrosão são Cl<sup>-</sup>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. (4-5)

A possibilidade de unir as propriedades de compostos orgânicos com componentes inorgânicos em um único material híbrido é um desafio para aplicação industrial. Para serem efetivos, esses revestimentos híbridos devem ter características como, homogeneidade (a mistura dos componentes deve ser em escala de nanométrica), baixo custo operacional e não causarem impactos importantes no meio ambiente. Uma forma de obtenção destes revestimentos é pelo processo sol-gel, que permite a síntese destes materiais em temperaturas próximas à ambiente. (6-7) Funcionalmente, a parte inorgânica do revestimento é responsável pelo aumento na adesão entre o substrato e o revestimento híbrido, diminuindo a difusão das espécies agressivas até o substrato. Já a parte orgânica é responsável por tornar o revestimento mais homogêneo, diminuir sua porosidade e aumentar sua espessura. (8-9) Nanopartículas de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) podem ser adicionadas a esses materiais híbridos com as funções de aumentar a espessura dos revestimentos (melhorando o efeito barreira), e fornecer resistência mecânica ao filme. Além disso, a dispersão homogênea destas partículas no meio é de vital importância, a fim de conseguir propriedades ótimas, em termos de dimensão, distribuição de tamanho e de manter as propriedades anticorrosivas do filme. (10-11) Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> à solução de hidrólise sobre a proteção contra a corrosão de um revestimento híbrido (TEOS/GPTMS) aplicado sobre a liga Mg AZ31.

## **Metodologia**

---

Utilizou-se como substrato metálico, a liga de Mg AZ31, com área de aproximadamente 2,00 cm x 2,00 cm. O preparo superficial foi feito com lixas de carvão de silício com granulometrias 320, 600, 1200, e as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada entre todas as etapas e, na finalização do procedimento, a liga foi lavada em álcool etílico por meio de banho ultrassônico e seca em jato de ar quente.

Para a formação dos filmes híbridos do tipo sol-gel, preparou-se uma mistura de 7,0 mL de tetraetil ortosilano (TEOS), 5,0 mL de 3-glicidoxipropiltri-metoxissilano (GPTMS) e 12,0 mL de uma solução de etanol / água (70 % / 30 % v / v) a pH 1,5 (HNO<sub>3</sub>) a 25 °C. Adicionou-se diferentes quantidades (0, 25, 50, 100 e 300) mg.L<sup>-1</sup> de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, da marca CAB-O-SIL® TS-6, à solução precursora, e esta foi agitada por 1 hora a temperatura ambiente. Nesta solução, a liga Mg AZ31 foi imersa pelo método de *dip-coating*, com velocidade de imersão e emersão de 8 cm.min<sup>-1</sup>, permanecendo na solução por 2 min. Em seguida, as amostras foram submetidas a um processo de cura a 50 °C por 24 h.

Nos ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula composta por três eletrodos: Ag|AgCl|KCl<sub>3M</sub>, fio de platina e a liga de magnésio – eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho – respectivamente. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no equipamento potenciostato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N. O monitoramento do E<sub>OC</sub> foi feito por 1 h. Os diagramas de EIS foram adquiridos a partir de 50 kHz a 10 mHz, com aplicação de uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) em relação ao E<sub>OC</sub>, registrando 10 pontos por década de frequência, e variando o tempo de imersão (1, 7, 24, 30 e 48) h, em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl naturalmente aerada.

Foram feitas imagens de microscopia óptica para todas as amostras antes e depois dos ensaios eletroquímicos, através de um microscópio óptico modelo Pantec, utilizando 400 vezes de aumento. Também foi realizado um monitoramento contínuo da degradação das amostras em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por meio de uma câmera fotográfica, onde era obtida uma imagem a cada 1 h.

Para uma análise quantitativa e avaliar as consistências dos dados experimentais de EIS, estes foram submetidos a análise pelas transformadas de Kramers-Kronig (KKT), e os pontos que não foram coincidentes foram removidos antes de realizar o ajuste com os circuitos elétricos equivalentes (CEE). O programa utilizado para obter os parâmetros dos CEE foi o Z-view ®. Alguns critérios foram determinados para a escolha mais apropriada do CEE, foram eles: o menor valor de chi-quadrado, o menor erro relativo em cada parâmetro e a interpretação física de cada parâmetro do circuito equivalente.

## Resultados e discussão

### Potencial de Circuito Aberto

As medidas de E<sub>OC</sub> para todas as amostras da liga AZ31 foram acompanhadas por 1 h em contato com a solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Os valores finais estão apresentados na Tabela 1. Verifica-se que nem todas as amostras apresentaram E<sub>OC</sub> mais positivo que o substrato. Isto indica que a quantidade de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> no revestimento híbrido interfere no valor do potencial. A Tabela mostra que as amostras com 0 mg.L<sup>-1</sup> e 300 mg.L<sup>-1</sup> apresentaram E<sub>OC</sub> mais positivos que o substrato, com valores de - 1,38 V e - 1,36 V, respectivamente, e que para as amostras com (50 e 100) mg.L<sup>-1</sup> os potenciais foram inferiores: - 1,51 V e - 1,49 V, respectivamente, apresentando um decaimento de aproximadamente 10 mV em relação ao E<sub>OC</sub> do substrato. Isso indica que a quantidade de SiO<sub>2</sub> adicionada ao revestimento influencia nas interações com o eletrólito modificando o E<sub>OC</sub> da amostra. Já que este depende diretamente da quantidade de cargas na superfície do metal. (12).

**Tabela 1 – Valores de E<sub>OC</sub> após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para a liga de Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com diferentes quantidades de SiO<sub>2</sub>.**

Amostra	E <sub>OC</sub> / V
---------	---------------------

Substrato	- 1,40
0 mg.L <sup>-1</sup>	- 1,38
25 mg.L <sup>-1</sup>	- 1,43
50 mg.L <sup>-1</sup>	- 1,51
100 mg.L <sup>-1</sup>	- 1,49
300 mg.L <sup>-1</sup>	- 1,36

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Nos diagramas de Nyquist para o substrato, figura 1A, observa-se um aumento da impedância com o tempo de imersão. O diagrama de ângulo de fase de Bode (figura 1B) mostra a presença de apenas uma constante de tempo, que, na primeira hora de imersão, apresenta frequência de máximo  $\approx 31$  Hz. Para tempos superiores, houve deslocamento desta frequência para aproximadamente 10 Hz, indicando uma diminuição da cinética dos processos interfaciais, possivelmente devido à formação de produtos de corrosão, sendo esta resposta coerente com o aumento da impedância evidente nos diagramas de Nyquist. Segundo Pinto (2010), o aumento dos valores de impedância total é devido ao acúmulo de produto de corrosão, principalmente composto por hidróxido de magnésio  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  (2). O tratamento de KKT mostrou inconsistência na região de baixas frequências, e, por isto, foi realizada a retirada de uma grande quantidade de pontos para o ajuste com CEE, isso se deve ao fato do metal puro ser instável, provocando dispersão dos pontos em baixa frequência nas medidas de EIS.

Na análise quantitativa dos dados experimentais para o substrato, utilizou-se um CEE com  $R_s$  em série com um subconjunto  $[\text{R}_i//\text{CPE}_i]$  (figura 2), os valores dos ajustes para cada componente estão apresentados na tabela 2. O componente  $R_s$  é atribuído à resistência do eletrólito, no conjunto  $[\text{R}_i//\text{CPE}_i]$ ,  $R_i$  representa a resistência de transferência de carga e o elemento de fase constante ( $\text{CPE}_i$ ) é atribuído à capacitância da dupla camada elétrica. Este elemento substitui um capacitor, C, e é frequentemente usado para representar a capacitância de superfícies não homogêneas. O CPE é composto por 2 subcomponentes, CPE-T e n. O valor de n pode variar entre 0 e 1,0, quando n é igual a 1, este comporta-se como um capacitor ideal, correspondendo a um processo ocorrendo em uma superfície homogênea. Quando n é próximo a 0,5, ocorre um desvio no comportamento ideal do capacitor, devido à porosidade na superfície da amostra. (13-16), ou então a um processo difusivo em solução. Por sua vez, quando  $n = 0$  temos uma resistência.

Na tabela 2 é possível observar que os valores de  $R_i$  aumentam com o tempo de imersão, indicando que houve a formação de produto de corrosão na superfície do metal. Algo semelhante ocorreu com o componente  $\text{CPE}_i\text{-T}$ , indicando um aumento da capacitância da amostra, o que pode ser consequência de um aumento da área ativa.

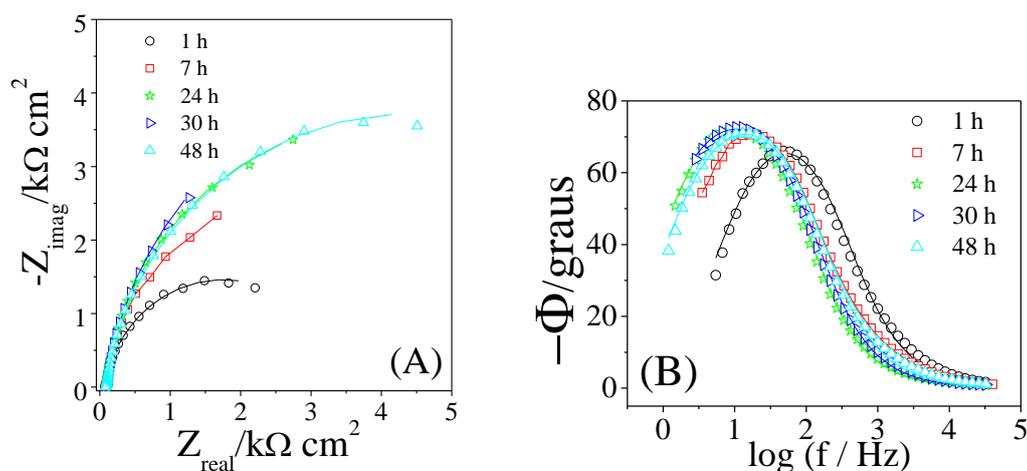


Figura 1 – Diagramas de EIS, sendo dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida), para o substrato, (A) Nyquist, (B) Bode  $\phi$  vs  $\log(f)$ , obtidos após (1, 7, 24, 30 e 48) h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

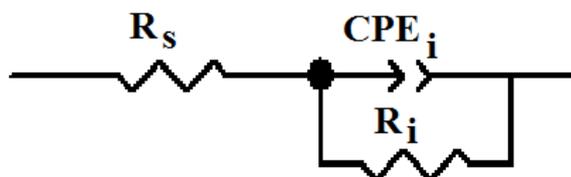


Figura 2 – Circuito Elétrico Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância da Figura 1.

Tabela 2 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para o substrato, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Tempo / h	Substrato				
	1	7	24	30	48
$R_s$	78 (0,7)	76 (0,7)	91 (0,3)	84 (0,4)	86 (0,6)
$R_i / \text{k}\Omega.\text{cm}^2$	3,4 (2,5)	6,7 (5,7)	8,0 (1,8)	10 (4,0)	8,6 (2,4)
$\text{CPE}_i \cdot T / \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$	10 (2,8)	20 (2,7)	24 (0,9)	24 (1,3)	20 (1,6)
$n_i$	0,91 (0,5)	0,91 (0,5)	0,93 (0,2)	0,91 (0,3)	0,91 (0,4)
$\chi^2 / 10^{-3}$	3,7	6,3	1,3	1,8	3,7

Para a amostra revestida com filme híbrido com 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, o diagrama de Nyquist, figura 3A, apresentou um arco capacitivo com valor de aproximadamente 150 kΩ.cm<sup>2</sup> de Z<sub>real</sub> na primeira hora de imersão na solução de NaCl. Para tempos de imersão superiores ocorreu um grande decaimento nos valores de Z<sub>real</sub>, sendo o mesmo de cerca de 20 kΩ.cm<sup>2</sup> ao final do ensaio. Esse decaimento indica a perda das propriedades barreira do revestimento, tendo como consequência uma maior facilidade de penetração do eletrólito, que transporta espécies agressivas, principalmente Cl<sup>-</sup>, até a superfície do metal provocando a corrosão. No diagrama de ângulo de fase de Bode (figura 3B), na primeira hora de imersão, observa-se duas constantes de tempo, uma em alta frequência (AF), com máximo ao redor de

3 kHz, e outra em baixa frequência (BF), cujo máximo situa-se em torno de 3 Hz. Estas constantes de tempo são atribuídas, respectivamente, à resposta do revestimento híbrido (capacitância do revestimento e resistência dos poros) e aos processos interfaciais (resistência de transferência de cargas e carregamento da dupla camada). Para períodos mais longos de imersão na solução de NaCl, o diagrama de Bode apresenta resposta semelhante à encontrada para o substrato, e apenas uma constante de tempo é claramente identificada, entretanto as tentativas de ajustar a resposta deste sistema com apenas uma constante de tempo foram infrutíferas, indicando que, em altas frequências, a resposta do filme não protetor permanece. O comportamento observado indica, portanto, uma grande degradação do filme após 7 h de imersão.

Na análise quantitativa das respostas de EIS por meio de ajustes com CEE, para todas as amostras revestidas, utilizou-se um único circuito em cascata com dois subconjuntos [R//CPE] (figura 4). O primeiro subconjunto [ $R_{rev}$ // $CPE_{rev}$ ] está associado às propriedades do filme híbrido: capacitância do revestimento e resistência dos poros, enquanto o segundo [ $R_i$ // $CPE_i$ ] foi atribuído aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de cargas. (17-18). Os resultados do ajuste para a amostra revestida com híbrido com  $0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  estão apresentados na Tabela 3.

Na tabela 3 verifica-se que entre 1 h e 7 h ocorreu um aumento de uma ordem de grandeza para o componente  $CPE_{rev}$ -T. Isso se deve ao aumento da capacitância do revestimento, por meio da entrada de água no filme. Concomitantemente, verifica-se um grande decréscimo no valor de  $R_{rev}$ , associada à resistência de poros, indicando que o número de caminhos condutores até o substrato aumenta consideravelmente. Posteriormente, ambos os componentes permaneceram praticamente constantes. Estes resultados indicam que as propriedades barreiras do revestimento são fortemente afetadas pelo contato com o meio agressivo durante as primeiras horas de ensaio, mas que, posteriormente, este processo se estabiliza, provavelmente devido à saturação do revestimento com o eletrólito e também ao bloqueio dos poros com produtos de corrosão. Já para a componente  $R_i$  é possível observar que os valores de resistência caíram de  $303 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  para  $19 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  entre 1 h e 7 h de imersão. A partir de 7 horas de imersão a resposta da interface ( $R_i$ // $CPE_i$ ) é ligeiramente superior à do substrato não protegido (tabela 2), indicando que mesmo deteriorado o revestimento ainda apresenta certa função protetora.

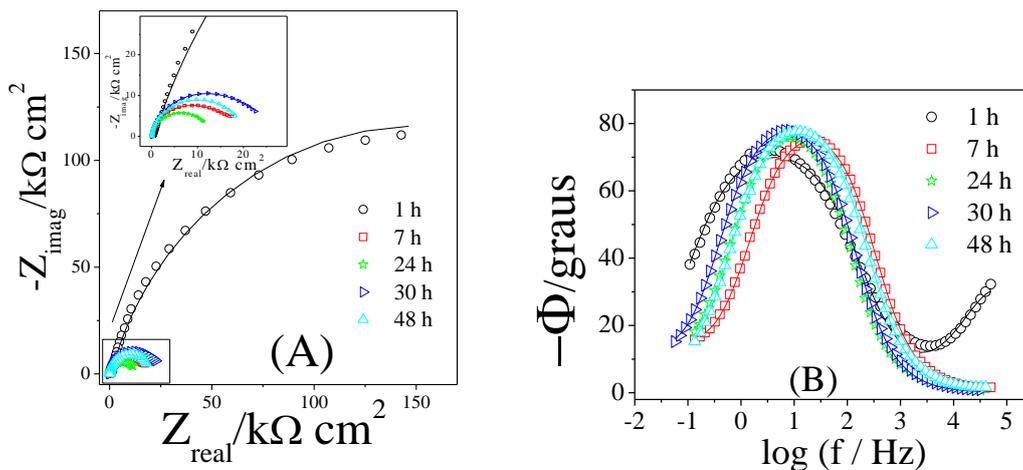


Figura 3 – Diagramas de EIS, sendo dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida), para amostra da liga AZ 31 protegida com revestimento híbrido com 0

mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, (A) Nyquist, (B) Bode  $\phi$  vs log (f), obtidos após (1, 7, 24, 30 e 48) h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

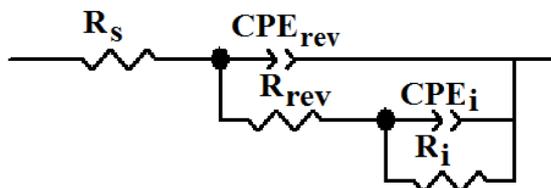


Figura 4 – Circuito Elétrico Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância para todas as amostras da liga Mg AZ31 revestidas com o híbrido.

Tabela 3 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para a amostra da liga Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Time / h	0 mg.L <sup>-1</sup> de SiO <sub>2</sub>				
	1	7	24	30	48
R <sub>s</sub>	130 (9,2)	86 (2,5)	46 (8,2)	47 (7,3)	74 (0,3)
CPE <sub>rev</sub> -T / μF.cm <sup>-2</sup> .s <sup>(n-1)</sup>	0,1 (6,2)	6,1 (8,6)	6,5 (14)	6,0 (8,9)	5,2 (17)
n <sub>rev</sub>	0,8 (4,5)	0,75 (6,0)	0,5 (8,5)	0,5 (8,6)	1,0 (1,7)
R <sub>rev</sub> / kΩ.cm <sup>2</sup>	0,5 (2,0)	0,01 (18)	0,04 (9,5)	0,04 (8,5)	0,05 (17)
CPE <sub>i</sub> -T / μF.cm <sup>-2</sup> .s <sup>(n-1)</sup>	4,6 (1,1)	4,1 (9,4)	21 (2,0)	18 (1,5)	9,6 (10)
n <sub>i</sub>	0,83 (0,3)	0,99 (1,0)	0,95 (0,3)	0,95 (0,3)	0,86 (0,5)
R <sub>i</sub> / kΩ.cm <sup>2</sup>	303 (2,7)	19 (1,0)	14 (1,1)	26 (1,0)	20 (0,5)
χ <sup>2</sup> / 10 <sup>-3</sup>	2,6	2,4	1,0	0,9	0,4

As amostras protegidas com o híbrido com 25 mg.L<sup>-1</sup> e 50 mg.L<sup>-1</sup> de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> apresentaram resultados semelhantes de EIS. Para a amostra com 25 mg.L<sup>-1</sup> o diagrama de Nyquist, figura 5A, mostra um arco capacitivo com Zreal em aproximadamente 50 kΩ.cm<sup>2</sup> com 1 h de imersão em solução de NaCl, sendo este valor inicial inferior ao determinado para o híbrido com 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>. Em 7 h, houve um decaimento desta componente para aproximadamente 5 kΩ.cm<sup>2</sup>. Para tempos de imersão mais longos a componente real aumentou ligeiramente e se estabilizou em torno de 10 kΩ.cm<sup>2</sup>. No diagrama de ângulo de fase de Bode, figura 5B, na primeira hora de imersão, observa-se duas constantes de tempo, uma em AF, com máximo em aproximadamente 2,5 kHz, e outra em BF, ao redor de 3,5 Hz, resposta semelhante à da amostra anterior. A partir de 7 h de imersão apenas uma constante de tempo pode ser claramente identificada. Com 7 h, o máximo da frequência foi em 25 Hz, deslocando-se para aproximadamente 8 Hz para tempos mais longos. A figura 5B mostra que nos três últimos ensaios não houve deslocamento do máximo da constante de tempo. Isto indica que ocorreu a degradação total do revestimento e a formação de produto de corrosão sob o mesmo, explicando o ligeiro aumento da impedância observado nos diagramas de Nyquist.

Na análise quantitativa dos diagramas de EIS, resultados apresentados na tabela 4, o ajuste com o CEE da figura 4 apresentou uma queda de uma ordem de grandeza para os

componentes de resistência ( $R_{rev}$  e  $R_i$ ) entre o primeiro e o segundo monitoramento de EIS. Esta resposta está associada à facilidade crescente de penetração do eletrólito através do filme híbrido, que perde seu caráter protetor. Os resultados apresentados evidenciam que no começo da exposição ao meio agressivo da liga AZ31 o filme híbrido apresenta uma pequena quantidade de caminhos condutores. Assim, somente alguns pontos da superfície do metal estão em contato com o eletrólito e o valor de  $R_i$  é elevado. Contudo, com o passar do tempo, o número de caminhos condutores aumenta e o contato entre metal e eletrólito fica facilitado, até atingir toda a superfície. O contato da superfície com o eletrólito leva à formação de uma camada de óxido e hidróxido de magnésio que estável e uniforme. Isso pode ser confirmado pelo comportamento da componente  $n_i$ , que apresentou um aumento gradativo de seu valor com o tempo de imersão aproximando-se de 1 ao final do ensaio.

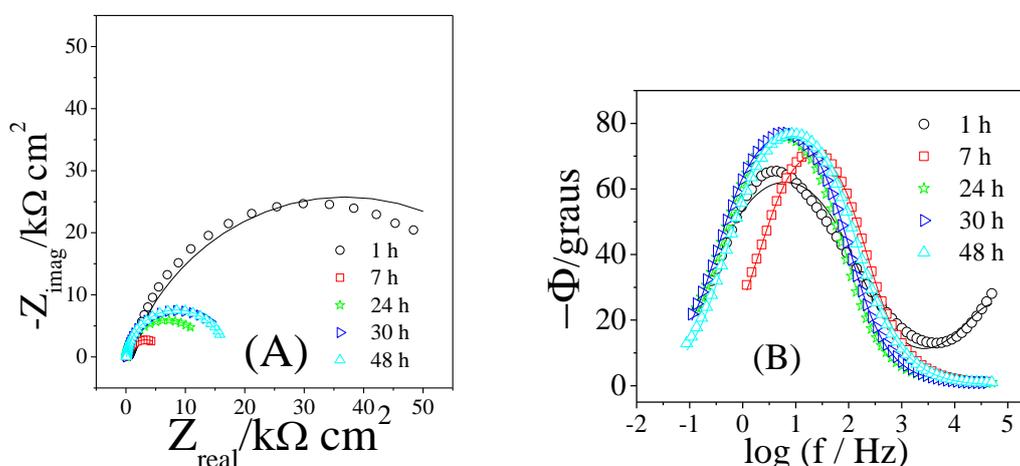


Figura 5 – Diagramas de EIS, sendo dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida), para amostra da liga de Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ , (A) Nyquist, (B) Bode  $\phi$  vs  $\log(f)$ , obtidos após (1, 7, 24, 30 e 48) h de imersão em solução de  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Tabela 4 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para a amostra da liga Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ , os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Time / h	$25 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{SiO}_2$				
	1	7	24	30	48
$R_s$	132 (13)	56 (6,6)	55 (4,8)	46 (6,8)	78 (0,2)
$\text{CPE}_{rev-T} / \mu\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$	0,3 (12)	6,1 (19)	7,7 (13)	6,1 (13)	18 (1,3)
$n_{rev}$	0,77 (8,0)	0,5 (11)	0,5 (11)	0,5 (11)	0,92 (0,2)
$R_{rev} / \text{k}\Omega.\text{cm}^2$	0,4 (4,0)	0,03 (11)	0,03 (1,6)	0,04 (9,0)	0,2 (18)
$\text{CPE}_{i-T} / \mu\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$	9,1 (2,2)	13 (2,6)	30 (1,6)	27 (1,5)	2,3 (8,9)
$n_i$	0,78 (0,6)	0,94 (0,4)	0,95 (0,3)	0,95 (0,3)	1,0 (5,4)
$R_i / \text{k}\Omega.\text{cm}^2$	73 (3,2)	6,6 (1,5)	14 (1,1)	18 (1,1)	17 (0,4)

$\chi^2 / 10^{-3}$	5,8	0,6	0,8	0,8	0,5
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----

Entre todas as amostras o maior arco capacitivo após 1 h de imersão foi para aquela protegida com o híbrido com  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , figura 6A, com valor de  $Z_{\text{real}}$  de cerca de  $350 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ . Entretanto, após 7 h de ensaio, houve forte decaimento da impedância e  $Z_{\text{real}}$  apresentou valores em torno de  $20 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ . Na figura 6B, o diagrama de ângulo de fase de Bode, como para as demais amostras, mostrou duas constantes de tempo em 1 h de ensaio e apenas uma constante de tempo claramente definida para tempos de imersão mais longos. No primeiro ensaio, o máximo do ângulo de fase da primeira constante de tempo foi em torno de 2 kHz, enquanto para a segunda a frequência de máximo foi em aproximadamente 1,6 Hz. A partir de 7 h de imersão, o máximo da constante de tempo em baixas frequências apresentou-se levemente deslocado para valores mais elevados, indicando a aceleração dos processos interfaciais.

No ajuste dos resultados de EIS com o CEE da figura 4, tabela 5, os valores de  $R_{\text{rev}}$  diminuíram de  $800 \Omega.\text{cm}^2$  para  $300 \Omega.\text{cm}^2$ , entre 1 h e 48 h de imersão, entretanto este decaimento não foi progressivo e, a partir de 7 h de ensaio, verificou-se um aumento desta grandeza, provavelmente devido à precipitação de produtos de corrosão nos poros do revestimento. Para o componente  $\text{CPE}_{\text{rev-T}}$ , houve um aumento em quatro ordens de grandeza no seu valor, de  $0,01 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$  para  $12 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$ , entre 1 h e 48 h, indicando uma grande absorção de água pelo revestimento. Os valores de  $R_i$  e  $\text{CPE}_i$ , associados às propriedades da interface, apresentaram comportamento semelhante ao exibido pelas demais amostras revestidas, assim, após 1 h de ensaio  $R_i$  apresentou um valor elevado, sofrendo forte decaimento para o experimento realizado após 7 h e permanecendo relativamente constante até o final do experimento. No que concerne à  $\text{CPE}_i$ , verifica-se que a mesma sofreu um pequeno aumento entre 1 h e 7 h de ensaio, mas, no geral, não houve grandes variações em seus valores, indicando que não ocorre grande aumento da área molhada.

Os valores de capacitância (C) dependem de ( $\epsilon_r$ ) permissividade do meio, ( $\epsilon_0$ ) permissividade do vácuo, (A) área e (l) espessura, mostrado na equação 1. Os valores de l,  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  são constantes, já que as propriedades da dupla camada elétrica não mudam para os diferentes tempos de imersão, e como não houve troca de solução, a permissividade do meio não se altera. Assim a única variável na equação 1 é a área, onde a área molhada do substrato aumenta devido seja à delaminação, seja à permeação do revestimento pelo eletrólito, indicando que a variação dos valores de CPE só podem estar relacionados com o aumento da área exposta ao eletrólito, mostrando que o eletrólito está penetrando no filme, devido à sua degradação. (18)

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A / l \text{ (equação 1)}$$

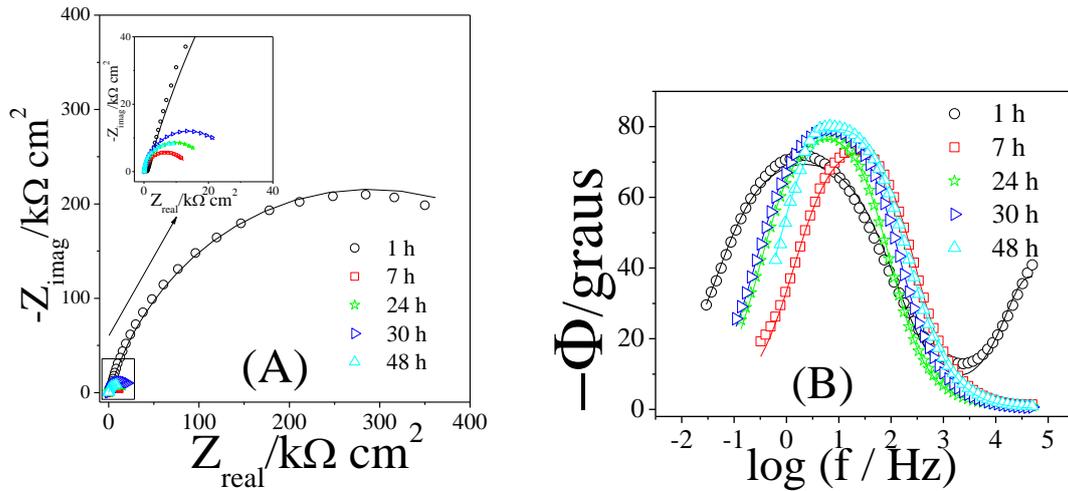


Figura 6 – Diagramas de EIS, sendo dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida), para amostra da liga de Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ , (A) Nyquist, (B) Bode  $\phi$  vs  $\log(f)$ , obtidos após (1, 7, 24, 30 e 48) h de imersão em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Tabela 5 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para a amostra da liga Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ , os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Time / h	$100 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{SiO}_2$				
	1	7	24	30	48
$R_s$	208 (6,4)	102 (1,0)	90 (0,4)	69 (0,2)	66 (0,4)
$\text{CPE}_{\text{rev-T}} / \mu\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$	0,01 (4,6)	7,7 (2,3)	19 (4,3)	7,0 (10)	12 (3,4)
$n_{\text{rev}}$	0,97 (1,0)	0,78 (2,3)	0,90 (0,8)	1,0 (1,2)	0,96 (0,3)
$R_{\text{rev}} / \text{k}\Omega.\text{cm}^2$	0,8 (1,8)	0,009 (18)	0,02 (16)	0,04 (9,4)	0,3 (19)
$\text{CPE}_{\text{i-T}} / \mu\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{(n-1)}$	4,9 (1,1)	4,0 (5,4)	8,0 (11)	17 (4,8)	3,2 (9,5)
$n_i$	0,82 (0,4)	1,0 (5,0)	1,0 (5,5)	0,85 (8,0)	0,95 (7,5)
$R_i / \text{k}\Omega.\text{cm}^2$	576 (2,7)	14 (1,1)	19 (0,6)	28 (0,6)	18 (1,4)
$\chi^2 / 10^{-3}$	4,2	1,4	0,6	0,5	1,5

Para a amostra protegida com o revestimento híbrido com  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ , a aquisição dos dados após a primeira hora de imersão apresentou problemas e, portanto, os diagramas não serão discutidos, assim apenas os resultados obtidos a partir de 7 h de ensaio estão sendo mostrados na figura 7. Para os tempos apresentados, observa-se que os valores de  $Z_{\text{real}}$  para esta amostra foram superiores aos das demais amostras estudadas. O diagrama de ângulo de fases de Bode para 7 h, figura 7B, mostra que para este tempo de imersão houve a ocorrência de um ombro largo em alta frequência. Esta resposta está associada ao filme

híbrido e não foi claramente observada em nenhum dos outros ensaios discutidos anteriormente, sendo um claro indicativo do melhor desempenho desta amostra em particular.

Na análise quantitativa dos diagramas com CEE, apresentada na tabela 6. No que concerne à constante de tempo em altas frequências, associada às propriedades do revestimento híbrido ( $CPE_{rev}/R_{rev}$ ), verifica-se que o comportamento não foi muito diferente daquele observado para as amostras apresentadas anteriormente. Entretanto verifica-se que o componente  $R_i$ , associado à resistência de transferência de cargas e que é representativo da dificuldade com que ocorrem os processos interfaciais, em 7 h de ensaio apresentou o maior valor de resistência dentre todas as amostras, indicando que o aumento da concentração de sílica, melhora o efeito protetor do revestimento contra a corrosão na liga de magnésio AZ31. Para tempos maiores de imersão o decaimento da impedância também foi mais lento do que nas outras amostras, indicando uma maior estabilidade do sistema.

Segundo Dolatzadeh (2011), na adição de nanopartículas de sílica ocorre um rearranjo na estrutura do revestimento, induzindo a uma melhor propriedade de barreira contra a corrosão em ligas de aço. Na proteção do aço carbono, Suegama et al. (2007), por meio de medidas de nanoindentações realizadas em um microscópio de força atômica, afirma que a utilização de bissilano em conjunto com nanopartículas de sílica aumentou a dureza do filme e o efeito barreira do revestimento devido ao aumento da espessura. Em outros trabalhos, o estudo com sílica mostrou o aumento da impedância dos substratos comparados com os filme sem adição de  $SiO_2$ . (10, 19-20)

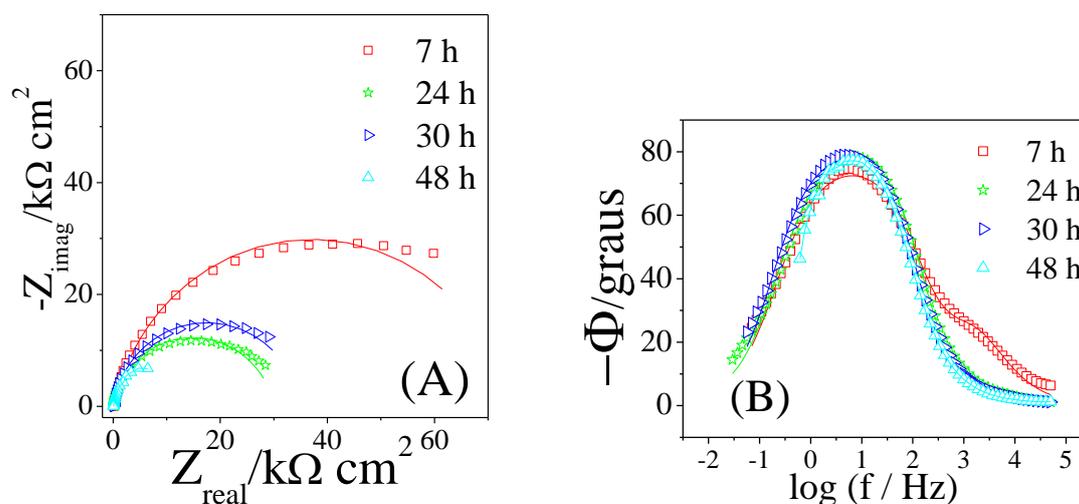


Figura 7 – Diagramas de EIS, sendo dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida), para amostra da liga de Mg AZ 31 protegida com revestimento híbrido com  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $SiO_2$ , (A) Nyquist, (B) Bode  $\phi$  vs  $\log(f)$ , obtidos após (1, 7, 24, 30 e 48) h de imersão em solução de  $NaCl$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Tabela 6 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para a amostra da liga Mg AZ31 protegida com revestimento híbrido com  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $SiO_2$ , os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Time / h	$300 \text{ mg.L}^{-1}$ de $SiO_2$			
	7	24	30	48
$R_s$	108 (1,0)	64 (0,9)	76 (0,6)	82 (0,5)

$CPE_{rev-T} / \mu F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$	4,5 (4,9)	19 (7,0)	22 (4,0)	13 (6,2)
$n_{rev}$	0,81 (0,7)	0,80 (2,2)	0,87 (0,6)	0,97 (10)
$R_{rev} / k\Omega.cm^2$	0,2 (3,3)	0,02 (9,8)	0,06 (17)	0,06 (8,0)
$CPE_i-T / \mu F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$	5,8 (2,0)	8,5 (12)	3,9 (10)	10 (9,5)
$n_i$	0,90 (3,0)	1,0 (1,4)	1,0 (7,9)	0,95 (10)
$R_i / k\Omega.cm^2$	74 (1,4)	30 (1,2)	35 (1,0)	15 (1,9)
$\chi^2 / 10^{-3}$	2,3	3,9	2,1	2,0

### Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das amostras foi feita por meio de câmera fotográfica e por microscopia óptica (MO) e são apresentadas nas figuras 8-11 e 12, respectivamente. Nas imagens por fotografia, foi possível notar a formação de produto de corrosão na superfície da liga de magnésio. Para o substrato não revestido, na figura 8B, após 24 horas de imersão na solução de NaCl, foi observada a formação de uma camada escura sobre toda a superfície do metal, após 48 h a tonalidade da camada ficou mais intensa. Essas imagens explicam o comportamento de EIS do substrato, apresentado na figura 1, no qual houve um aumento da impedância com o tempo de ensaio juntamente com um deslocamento da constante de tempo para frequências mais baixas. As imagens indicam que a precipitação de uma camada compacta de produto de corrosão diminui o ataque da liga por parte do meio agressivo. Para a amostra protegida com o revestimento híbrido com 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, verifica-se que após o mesmo período de monitoramento a camada escura também apareceu, porém com menor intensidade na tonalidade (figura 9B) em relação ao substrato metálico não protegido, indicando que a formação de produto de corrosão para esta amostra foi mais lenta do que para o substrato. Esses dados são condizentes com os ensaios de EIS, que mostraram maiores valores de impedância para esta amostra quando comparada com o substrato não protegido.

Para a amostra protegida com o filme híbrido com 100 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, figura 10B, verifica-se que os resultados foram melhores que aqueles obtidos para o substrato não protegido ou protegido pelo filme sem adição de sílica. Para esta amostra, após 24 h de imersão, praticamente não foi observada a formação de produtos de corrosão, mostrando que a degradação do filme foi mais lenta e que a proteção oferecida ao substrato é mais efetiva. Isto confirma os resultados obtidos nas medidas EIS, onde o decaimento dos arcos capacitivos para esta amostra em particular foi mais lento (figura 6A) mostrando maior resistência à corrosão. Para a amostra revestida com o filme híbrido com 300 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, figura 11B, após 24 h de imersão, também não foi observado formação da camada de óxido sobre a superfície do metal, depois de 48 h de imersão, figura 11C, o aparecimento de produto de corrosão foi de menor intensidade em relação a amostra com 100 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, indicando que a degradação para esta amostra foi mais lenta. Isto confirma com os resultados obtidos nos diagramas de Nyquist (figura 7A), onde o decaimento dos arcos capacitivos foi mais lento entre todas as amostras.

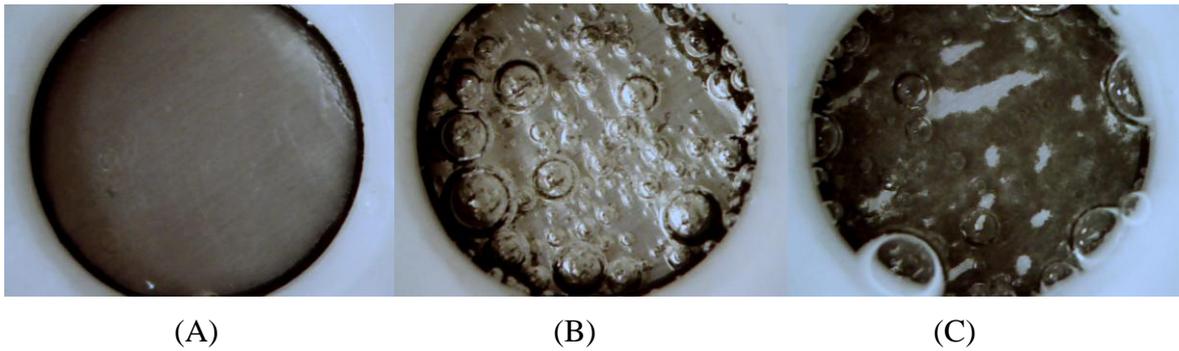


Figura 8 – Imagens de câmera fotográfica para a liga de Mg AZ31 não protegida após (A) 0 h, (B) 24 h (C) 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

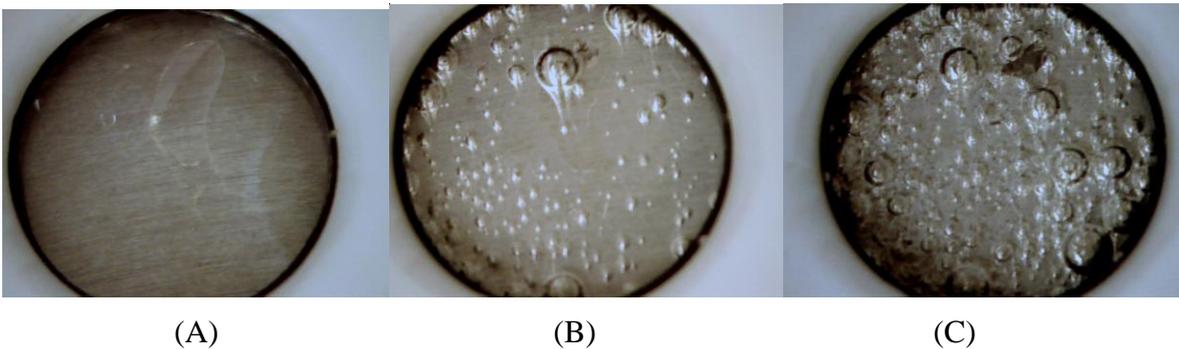


Figura 9 – Imagens de câmera fotográfica para a liga de Mg AZ31 protegida com o revestimento híbrido com 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> após (A) 0 h, (B) 24 h (C) 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

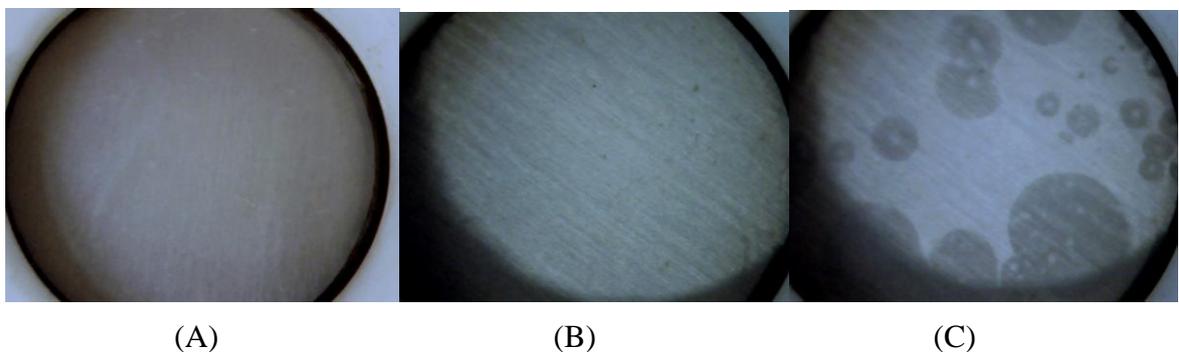
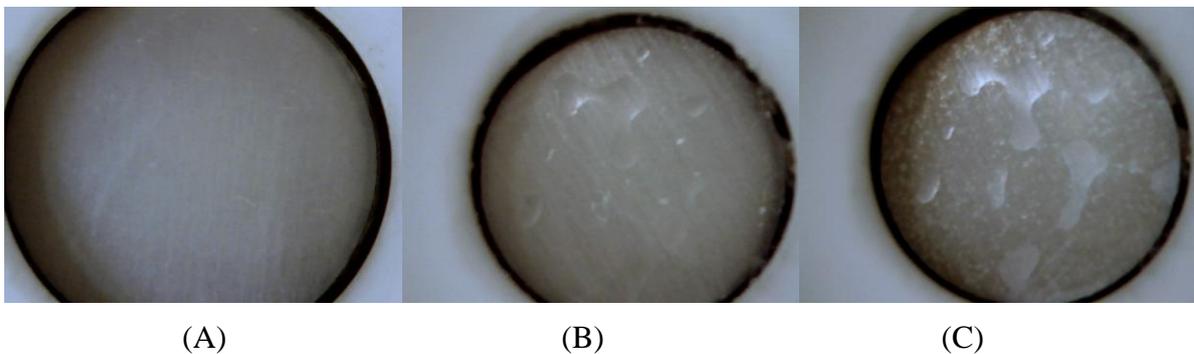
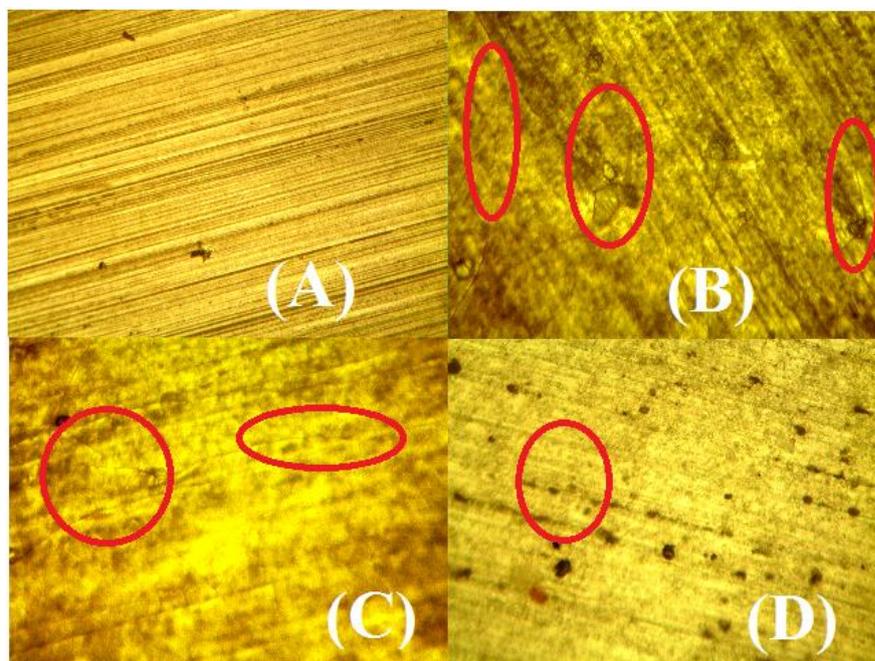


Figura 10 – Imagens de câmera fotográfica para a liga de Mg AZ31 protegida com o revestimento híbrido com 100 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> após (A) 0 h, (B) 24 h (C) 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



**Figura 11 – Imagens de câmera fotográfica para a liga de Mg AZ31 protegida com o revestimento híbrido com 300 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> após (A) 0 h, (B) 24 h (C) 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.**

Na MO, todas as amostras revestidas apresentaram boa adesão do filme ao substrato metálico, não apresentando deformações ou trincas do revestimento, mostrando uniformidade sobre a superfície. Após os ensaios eletroquímicos, as imagens de MO mostraram que houve a formação de trincas no revestimento para todas as amostras, confirmando que ocorreu penetração do eletrólito através dos defeitos na camada atacando o metal, e explicando, portanto o decaimento dos valores de impedância para todas as amostras com o aumento do tempo de imersão. Esses defeitos ou trincas do filme podem ser explicados pela hidratação dos mesmos pelo eletrólito, e que com o aumento da espessura do filme pela adição das nanopartículas, pode ter gerado alguns “stress” na uniformidade do filme e aumentando a tensão do revestimento. Com o aumento da tensão ocorrem defeitos e trincas na constituição do filme, explicando o decaimento da impedância para todas as amostras observado nos ensaios de EIS.



**Figura 12 – Imagens de MO obtidas das amostras (A) substrato (B) 0 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> (C) 50 mg.L<sup>-1</sup> (D) 300 mg.L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> antes (A) e após (B, C, D) os ensaios de EIS.**

## Conclusões

Filmes híbridos preparados a partir de TEOS e GPTMS apresentam boa resistência à corrosão e podem ser usado como um pré-tratamento para proteção da liga de Mg AZ31. A adição de SiO<sub>2</sub> alterou a resposta eletroquímica do revestimento. A amostra com 100 mg.L<sup>-1</sup> de nanopartículas apresentou o melhor resultado de EIS na primeira hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> entre todas as amostras. A amostra com 300 mg.L<sup>-1</sup> apresentou boa resistência a corrosão após as 48 horas de imersão, com maiores valores para Zreal.

As imagens de fotografias adquiridas continuamente podem ser utilizadas para observar a evolução da degradação das amostras. E os resultados foram condizentes com os obtidos pelos ensaios eletroquímicos. As imagens de MO para todas as amostras apresentaram

trincas após o monitoramento de impedância eletroquímica, confirmando assim a facilidade do eletrólito atacar o substrato.

### Referências bibliográficas

- (1) MONTEIRO, W. A. **New Features On Magnesium Alloys**. 1. ed. Rijeka: Janeza Trdine, 2012. 184 p.
- (2) PINTO, R., CARMEZIM, M. J., FERREIRA, M. G. S., MONTEMOR, M. F. A two-step surface treatment, combining anodisation and silanisation, for improved corrosion protection of the Mg alloy WE54. **Progress in Organic Coatings**, Lisboa, v. 69, n. 2, p. 143–149, Apr. 2010.
- (3) GUPTA, M., SHARON, N. M. L., **Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 265 p.
- (4) HAMMER, P., DOS SANTOS, F. C., CERRUTTI, B. M., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coating**, Araraquara, v. 76, n. 4, p. 601–608, Jan. 2013.
- (5) BETOVA, I., BOJINOV, M., LAITINEN, T., MÄKELÄ, K., POHJANNE, P., SAARIO, T. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels. II. Effect of pH and solution anion on the kinetics. **Corrosion Science**, Espoo, v. 44, n. 12, p. 2699–2723, Mar. 2002.
- (6) SANCHEZ, C., SOLER-ILLIA, G. J. de A. A., RIBOT, F., GROSSO, D. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic–inorganic interfaces. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 13, n. 8-10, p. 1131-1151, Aug. 2003.
- (7) WANG, D., BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, Fargo, v. 64, n. 4, p. 327-338, Aug. 2008.
- (8) ZHENG, S.; LI, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, p. 174-187, Feb. 2010.
- (9) CRUZ, F. M. Di L. da. **Estudo eletroquímico de filmes híbridos siloxano – PMMA como pré-tratamentos protetores contra corrosão para aço estanhado**. 2013. 140 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, 2013.
- (10) SUEGAMA, P. H., DE MELO, H. G., RECCO, A. A. C., TSCHIPTSCHIN, A. P., AOKI, I. V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, São Paulo, v. 202, n. 13, p. 2850-2858, Mar. 2008.
- (11) KHELIFA, F., DRUART, M., HABIBI, Y., BÉNARD, F., LECLÈRE, P., OLIVIER, M., DUBOIS, P. Sol-gel incorporation of sílica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, Mons, v. 76, n. 5, p. 900-911, Mar. 2013.
- (12) SAKAI, R. T. **Estudo eletroquímico de filmes híbridos a base de TEOS, MPTS e MMA sobre aço estanhado em solução de 3,5% NaCl**. 2011. 53 p. Tese (trabalho de conclusão de curso em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e tecnologias, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.
- (13) SUEGAMA, P. H., ESPALLARGAS, N., GUILMANY, J. M., FERNÁNDEZ, J., BENEDETTI, A. V. Electrochemical and Structural Characterization of Heat-Treated

- 
- Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr Coatings Corrosion, Passivation, and Anodic Films. **Journal of the Electrochemical Society**, Barcelona, v. 153, n. 10, p. B434-B445, Jun. 2006.
- (14) CAI, M., PARK, S. M. Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3895-3902, May 1996.
- (15) MCDONALD, D. D. **In Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 515 p.
- (16) DE LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Washington, v. 281, p. 1-21, 1990.
- (17) OLIVEIRA, M. F. **Estudo da Influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006. 276 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- (18) ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2008. 554 p.
- (19) DOLARZADEH, F., MORADIAN, S., JALILI, M. M. Influence of various surface treated silica nanoparticles on the electrochemical properties of SiO<sub>2</sub>/polyurethane nanocoatings. **Corrosion Science**, Teerã, v. 53, n. 12, p. 4248-4257, Aug. 2011.
- (20) LIU, L., HU, J.-M., ZHANG, J.-Q., CAO, C.-N. Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation. **Electrochimica Acta**, Hangzhou, v. 52, n. 2, p. 538-545, July 2006.