

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).

Combinação sinérgica de TEOS e ácido fosfônico para proteção da liga de alumínio AA1100

Viviane Dalmoro^a, Yara P. da Silva^b, João Henrique Z. dos Santos^c, Elaine Armelin^d, Carlos Alemán^d, Denise S. Azambuja^c,

Abstract

This work reports the preparation, characterization and performance of sol-gel films obtained by combining tetraethylorthosilicate (TEOS) with aminotrimethylenephosphonic acid (ATMP), when used to protect AA1100 aluminum alloy against corrosion. The incorporation of phosphonic acid on the alloy surface favors the uniform coverage of the aluminum substrate during the silanization process, which was not possible when solely TEOS was used. The covering capacity of films was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which accounted for the increase in the thickness promoted by the incorporation of ATMP into TEOS films. Finally, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed that the modification of TEOS with the phosphonic acids increases the anticorrosive performance of this coating, being that the ATMP concentration equal to 5.00x10⁻⁴ mol L⁻¹ provide the more efficient anticorrosive action.

Keywords: sol-gel films, phosphonic acid.

Resumo

Este trabalho reporta a preparação, caracterização e desempenho de filmes sol-gel obtidos pela combinação de tetraetilortosilicato (TEOS) com ácido aminometileno fosfônico (ATMP), quando usado para proteção contra à corrosão da liga de alumínio AA1100. A incorporação de ácido fosfônico na superfície da liga favorece a formação de um revestimento mais uniforme sobre o substrato de alumínio durante o processo de silanização, o qual não é obtido quando somente TEOS é utilizado. A capacidade de recobrimento dos filmes foi investigada por espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS), sendo observado um aumento da espessura promovida pela incorporação de ATMP dentro dos filmes de TEOS. Finalmente, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelou que a modificação do TEOS com ácido fosfônico aumenta o desempenho anticorrosivo dos revestimentos, sendo que a concentração de 5.00x10⁻⁴ mol L⁻¹ de ATMP propiciou a ação anticorrosiva mais eficiente.

Palavras-chave: filmes sol-gel, ácido fosfônico.

^a Doutoranda, Química – Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^b PHD, Química- Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^c Professor(a) – Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Professor(a) – Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, Universitat Politècnica de Catalunya

Introdução

As ligas de alumínio da série 1xxx, denominadas alumínio comercialmente puro, são as mais resistentes à corrosão. A liga AA1100, embora pertença à série 1xxx, possui uma alta taxa de corrosão devido à presença de uma percentagem relativamente elevada de elementos de liga, tais como ferro, silício e cobre [1]. As principais partículas intermetálicas são Al₆Fe, Al₃Fe e Al₁₂Fe₃Si₂, de atividade catódica em relação à matriz alumínio [2,3]. Assim, há a necessidade de uma proteção anticorrosiva para essa liga de alumínio.

Filmes sol-gel obtidos a partir de precursores de sílica tem se mostrado como um promissor método para substituir o pré-tratamento com cromato [4-6]. O processo de formação desses filmes consiste na reação dos grupos silanóis com a superfície metálica, formando ligações metalo-siloxano e entre si, com formação das ligações siloxano, resultando em uma rede de sílica sobre a superfície metálica. No entanto, essa rede de sílica pode conter poros e zonas de baixo crosslinking, permitindo o acesso de eletrólito e, consequentemente, a proteção contra à corrosão não é totalmente eficiente.

Por outro lado, os ácidos fosfônicos têm sido reportados como inibidores de corrosão eficazes para ligas de alumínio [7,8] e, além disso, podem formar monocamadas auto-organizadas (SAMs) sobre a superfície metálica [9-12]. Dentro deste contexto, a proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024 obtida com filmes de TEOS contendo ácido fosfônico foi recentemente investigada pelo nosso grupo [13,14].

Este trabalho tem como objetivo comparar os filmes sol-gel obtidos através da combinação da matriz de sílica oriunda do TEOS com o ácido fosfônico aminotrimetileno fosfônico (ATMP). A influência da adição de ATMP nas propriedades químicas e anticorrosivas e na morfologia dos filmes TEOS sobre AA1100 foi avaliada utilizando espectroscopia FTIR, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e microscopia de força atômica (AFM).

Metodologia

Preparação dos banhos

Os banhos foram preparados pela mistura de 4% (v/v) TEOS (Merck), 90% (v/v) etanol P.A. (Nuclear), e 6% (v/v) de água deionizada. No caso dos banhos contendo ácido fosfônico o ATMP foi dissolvido em água deionizada em diferentes quantidades, de modo que a concentração no banho foi $5,00x10^{-5}$ mol L⁻¹, $5,00x10^{-4}$ mol L⁻¹ e $5,00x10^{-3}$ mol L⁻¹ ATMP, sendo os respectivos filmes designados por TEOS/5,00x10⁻⁵ATMP, TEOS/5,00x10⁻⁴ATMP e TEOS/5,00x10⁻³ATMP.

Processo de revestimento

Os corpos de prova da liga AA1100 foram polidos com lixas de carbeto de silício de granulometria 280, 600 e 1200. Em seguida, foram lavados com água destilada, secos com ar quente e transferidos para o banho de silano, onde permaneceram por 30 minutos. Após foram submetidos ao processo de cura por 1h em temperatura 90-100 °C.

Caracterização dos revestimentos

Técnicas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente em solução aquosa 0,05 mol L^{-1} NaCl. No mínimo, os ensaios foram realizados em triplicata. Corpos de prova da liga AA1100 de 1 cm², rede de platina e eletrodo

de calomelano saturado foram empregados, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, respectivamente. As medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. As curvas de polarização foram executadas a 2 mV s⁻¹. Os testes de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz-10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

Técnicas de análise de superfície

As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa [®] fabricado pela Digital Instruments Co., operando em modo contato e utilizando ponteiras de nitreto de silício.

Os espectros de Infravermelho Reflexão-Absorção por Transformada de Fourier (FTIR-RA) dos filmes depositados sobre a liga foram coletados usando um espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR equipado com o acessório SAGA (Smart Angle Grazing Specular) e software Omnic.

Análises de XPS foram realizadas com um sistema SPECS equipado com uma fonte de raios X dupla XR50 of Mg/Al (1253 eV / 1487 eV) de alta intensidade operando a 150 W, localizada perpendicular ao eixo de análise, e usando um detector Phoibos 150 MCD-9 XP. O tamanho do local de incidência dos raios-X foi 650 μ m. As amostras foram fixadas mecanicamente dentro um suporte especial. Os espectros foram recolhidos com uma energia de 25 eV em passos de 0.1 eV com pressão abaixo de 6·10⁻⁹ mbar. O pico do C 1s foi usado como uma referência interna com energia de ligação de 284,8 eV.

Resultados e discussão

Comportamento da liga AA1100 não revestida e revestida com TEOS

Os diagramas de Bode para a liga nua e liga revestida com TEOS após 24 h e 360 h de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ são apresentados na Figura 1.



Figura 1: Diagramas de Bode para a liga AA1100 sem revestimento (Δ) e revestida com TEOS (•) após 24h (a) e 15 dias (b) de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Após 24h de imersão a interface metal/eletrólito é caracterizada por uma constante de tempo centralizada em 10¹ Hz, relacionada com o óxido de alumínio, seguida por comportamento indutivo na baixa frequência, o qual é atribuído ao estado ativo da superfície do alumínio danificada na presença de cloretos. Conforme McCafferty [15] a dissolução localizada de alumínio ocorre devido à adsorção de íons cloreto promovida por forças de atração. Entre estas, as forças coulômbicas são as mais significativas, visto que o pH da solução de NaCl é menor do que o pH de carga zero do alumínio (8,9-9,2), consequentemente a superfície do óxido encontra-se carregada positivamente. Após a adsorção há a penetração destes íons através das vacâncias do óxido. A propagação da corrosão por pites envolve a hidrólise dos íons alumínio, com conseqüente diminuição de pH no pite levando a propagação dos mesmos. A partir de 15 dias o comportamento verificado na região de alta e média frequência se repete, mas na baixa frequência predomina comportamento difusional. Pode-se postular que inicialmente, a dissolução do metal é controlada cineticamente pela dissolução localizada do alumínio, com a relaxação atribuída a uma adsorção específica [16], no caso cloreto. Ao longo do tempo de imersão, os pites formados no início são recobertos por produtos de corrosão, os quais são constatados visualmente. A modificação dos diagramas de EIS na baixa frequência após 15 dias, onde os valores do ângulo de fase passam de positivo para negativo, indica que o processo passa a ser limitado pelo transporte de massa através dos pites e poros destes produtos de corrosão. A liga revestida com TEOS apresenta um perfil semelhante, sendo que o pequeno aumento de módulo de impedância obtido está relacionado à ação barreira da rede de sílica obtida a partir do TEOS. Deve-se ressaltar que essa rede de sílica é hidrofílica, o qual facilita a penetração de eletrólito, resultando em uma baixa proteção anticorrosiva.

A proposta do revestimento com TEOS reside no fato de ser um dos precursores de sílica mais barato, mas os resultados obtidos mostram que este precursor de sílica não confere proteção adequada a liga. Na tentativa de melhorar o desempenho dos filmes de TEOS a incorporação de ácido fosfônico na matriz sol-gel foi investigada.

Efeito da concentração do ácido aminotrimetilenofosfônico - ATMP

A avaliação da concentração de ATMP a ser adicionada no banho de TEOS foi efetuada através de ensaios de EIS, realizados em 1h, 7 dias, 15 dias e 30 dias de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$. As concentrações testadas foram $5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de ATMP. Esta faixa de concentração foi escolhida a partir de ensaios prévios, onde foi determinada a dependência entre a concentração do ATMP e o efeito inibidor deste composto, assim como a sua solubilidade em solução etanol/água. Os espectros de impedância relativos a esses testes são apresentados na Figura 2.



Figura 2: Diagramas de Bode da liga AA1100 com os revestimentos de TEOS com incorporação de (\Box) 5,00x10⁻⁵ molL⁻¹ de ATMP, (\circ) 5,00x10⁻⁴ molL⁻¹ de ATMP, (Δ)5,00x10⁻³ molL⁻¹ de ATMP após 1h (a), , 7 dias (b), 15 dias(c) e 30dias(d) de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

A adição das duas menores concentrações de ATMP produz um espectro muito semelhante para 1h de imersão com três constantes de tempo. Em 7 e 15 dias de imersão em solução de cloreto o comportamento eletroquímico da liga revestida com TEOS/5,00x10⁻⁵ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP é similar, pois para os dois sistemas, nestes tempos de imersão, os diagramas apresentam duas constantes de tempo acopladas. Com o aumento do tempo de exposição para 30 dias estes revestimentos apresentam comportamento difusional na baixa frequência. Este resultado indica que os filmes estão protegendo a liga, visto que o comportamento indutivo relacionado com a corrosão localizada não é evidenciado nos espectros de EIS e o comportamento difusional, devido ao transporte de massa nos poros do filme, é retardado, aparecendo somente após 30 dias.

Já para TEOS/5,00x10⁻³ ATMP existe duas constantes de tempo acopladas na alta e média frequência e pontos indutivos a partir de 25,46 mHz e 10,00 mHz após 24 horas e 7 dias de imersão, respectivamente. A partir de 15 dias há uma reta que representa a impedância de Warburg, associada ao transporte de massa, provavelmente, através de poros e falhas do

filme. Observando os diagramas de Bode constata-se que o TEOS/5,00x10⁻³ ATMP apresenta valores de módulo total da impedância praticamente igual à TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP em 7 dias e valor superior em 30 dias. No entanto, através da análise de todos os espectros verifica-se que para esta concentração a resposta eletroquímica é análoga à liga nua, ocorrendo um aumento do valor do módulo da impedância total com o tempo, devido ao selamento dos poros pelos produtos de corrosão [17]. Conforme reportado por Gunasekaran e colaboradores [18] altas concentrações de ácido fosfônico em solução favorecem a dissolução do óxido de alumínio.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de resistência medida a 10 mHz para a liga AA1100 com os revestimentos $TEOS/5,00x10^{-5}$ ATMP e $TEOS/5,00x10^{-4}$ ATMP.

	$\frac{R_{10mHz} (k\Omega cm^2)}{TEOS/5,00x10^{-5} ATMP}$	$\frac{R_{10mHz} (k\Omega \text{ cm}^2)}{\text{TEOS/5,00x10}^{-4} \text{ ATMP}}$
24h	223,9	244,3
48h	199,1	243,8
7 dias	256,4	260,6
15 dias	164,4	232,8

Tabela 1: Valores de resistência medida em 10 mHz (R_{10mHz}) para a liga AA1100 com os revestimentos TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP ao longo do tempo de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Os valores de R_{10mHz} oscilam com o tempo de imersão, a diminuição até 48h para TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP está relacionada com a degradação do revestimento e intensificação dos processos de corrosão. Em 7 dias a elevação dos valores da resistência está associada com o bloqueio dos poros por produtos de corrosão [17]. O decréscimo que ocorre em 15 dias pode ser relacionado com o craqueamento ou desprendimento dos produtos de corrosão. Comparativamente estes valores são maiores que os obtidos para a liga revestida com TEOS, sugerindo que estes revestimentos estão menos sujeitos a delaminação e a hidratação. Provavelmente, a ligação P-O-Al que se estabelece na superfície metálica é mais estável permitindo a formação de um revestimento mais compacto [19].

Os revestimentos TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP são estáveis ao longo do tempo de imersão apresentando comportamento eletroquímico muito próximo. No entanto, para a liga AA1100 recoberta com TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP até 15 dias, os valores de resistência mantém-se constantes e superiores aos do revestimento TEOS/5,00x10⁻⁵ ATMP. Dessa forma, a caracterização química e morfológica foi realizada apenas com a liga revestida com TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP e comparada com a liga revestida apenas com TEOS.

Os espectros de IR coletados da liga revestida com TEOS e TEOS/ $5,00x10^{-4}$ ATMP são apresentados na Figura 3.



Figura 3: Espectros de FT-IR da liga AA1100 com os revestimentos de TEOS e TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP.

A análise do espectro de FT-IR do substrato revestido com TEOS (Figura 3a) nos permitiu detectar bandas de absorção de O-H em torno de 3500 cm⁻¹ e bandas na região de 2900 -2800 cm⁻¹ devido aos estiramentos C-H dos grupos Si-O-CH₂- de moléculas de TEOS não hidrolisadas. A banda em 1081 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento das ligações Si-O-Si da rede de sílica. O pico a 750 cm⁻¹, associado ao estiramento Al -O [20], sugerindo que o alumínio não está totalmente coberto pelo filme de TEOS. O pico em 947 cm⁻¹ tem sido atribuído ao estiramento Si-OH dos grupos silanol [21-23], enquanto que a banda em 1614 cm⁻¹ corresponde ao *scissoring* das ligações O-H da água, revelando a presença de água ocluída nos poros da sílica [23].

As amostras revestidas com TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP (Figura 3b) apresentam uma banda na região de 3600-3200 cm⁻¹, correspondente ao O-H da água e silanol [20,23]. Os picos fortes a 1288 e 1058 cm⁻¹ têm sido atribuídos aos estiramentos P=O e P-O, respectivamente [24,25], enquanto o ombro em 1140 cm⁻¹ foi atribuído ao estiramento assimétrico de Si-O [20-23] e/ ou a vibração P-O-Al [28] e o pico a 936 cm⁻¹ tem sido relacionada com o estiramento P-OH e/ou Si-OH alongamento [20-24]. A banda a 1058 cm⁻¹ também pode ser associada ao estiramento assimétrico Si-O [20-23]. Um interessante resultado é que as bandas tipicamente associadas a Al–O (750 cm⁻¹), da camada passiva de alumínio não foram detectadas no espectro da Figura 3b, indicando que os filmes contendo grupos fosfônicos recobrem mais uniformemente a superfície metálica.

A composição química determinada por XPS [19] para a liga AA1100 revestida com TEOS é 28,96% Al, 18,27% C, 0,85 % N, 42,28 % O, 9,65% Si (considerando Al+C+N+O+Si = 100%). As razões Al/Si, O/Si e Si/C nesses filmes são 3,00, 4,38 e 0,53, respectivamente. Os picos de carbono são resultantes de grupos não hidrolisados do TEOS e de contaminação durante a armazenagem. Os filmes de TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP apresentam uma composição química de 20,07% C, 0,55 % N, 54,63 % O, 24,59% Si e 0,15% P (considerando C+N+O+Si+P = 100%). Para este filme a razão O/Si é 2,22, enquanto Si/C é 1,22. As análises de XPS indicam claramente que os filmes com ácido fosfônico fornecem um melhor recobrimento da liga de alumínio em comparação ao filme de TEOS. Dessa forma, nenhum sinal de Al foi detectado no espectro de TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP, enquanto que óxido de alumínio foi identificado no filme de TEOS devido aos defeitos, ou seja, não uniforme recobrimento da superfície metálica.

A observação das imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (Figura 4) indica que o revestimento TEOS/5,00x10⁻⁴ acompanha as irregularidades da liga nua. Entretanto a liga revestida propicia uma superfície mais homogênea com decréscimo da rugosidade de 264 nm da para 67 nm.



Figura 4: Microscopia de força atômica da liga nua (a) e do revestimento TEOS/5,00x10⁻⁴ ATMP (b) antes da imersão na solução de cloreto.

Conclusões

Os resultados deste estudo mostram que a adição de ácido fosfônico (ATMP) melhora o desempenho de filmes de TEOS na proteção contra corrosão da liga de alumínio 1100. As análises químicas (FT-IR e XPS) permitem concluir que o ácido fosfônico e a rede de sílica apresentam uma interação sinérgica muito eficiente para recobrir a superfície da liga de alumínio e melhorar a proteção de metal.

O módulo de impedância da liga revestida com TEOS é muito semelhante ao da liga sem revestimento, devido às características hidrofílicas da rede de sílica formada. Com a incorporação de ácido fosfônico à rede de sílica um aumento do módulo de impedância foi detectado. A proteção anticorrosiva mostrou-se dependente da concentração do ácido fosfônico e o melhor desempenho foi obtido com o banho contendo $5,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ATMP.

Referências bibliográficas

(1) EZUBER H., EL-HOUD, A., EL-SHAWESH, F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, **Materials and Design**, v. 29, p. 801–805, 2008

(2) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum, Corrosion Science, v.41, p.1743–1767, 1999.

(3) NISANCIOGLU, K.J. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron, **Journal of the Electrochemical Society**, v.137, p. 69–77, 1990.

(4) 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, **Electrochimica Acta**, 49 (2004) 2927–2935.

(5) MOHSENI, M., MIRABEDINI, M., HASHEMI, M., THOMPSON, G.E., Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers, **Progress in Organic Coatings**, v.57, p. 307–313, 2006.

(6) FENG, Z., LIU, Y., THOMPSON, G.E., SKELDON, P., Crack-free sol-gel coatings for protection of AA1050 aluminium alloy, **Surface and Interface Analysis**, v.42, p.306–310, 2010.

(7) HOLZLE, L.R.B., AZAMBUJA, D.S., PIATNICKI, C.M.S., ENGLERT, G.E., Corrosion behavior of aluminium in ethyleneglycol–water electrolytes containing phosphonic acid, **Materials Chemistry and Physics**, v.103, p. 59–64, 2007.

(8) Stefenel, M.M., Vuano, B.M., Mayer, C.E., Corrosion inhibition of pure aluminum by morpholine-methylene-phosphonic acid in neutral chloride solution, **Corrosion Science**, v.57 p.898–904, 2001.

(9) MAEGE, I., JAEHNE, E., HENKE, A., ADLER, H.-J., BRAM, P.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.

(10) DE SOUZA, S., YOSHIKAWA, D.S., IZALTINO, W.A.S., ASSIS, S.L., COSTA, I., Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum, **Surface and Coatings Technology**, v.204, p. 3238–3242, 2010.

(11) GIZA, M., THISSEN, P., GRUNDMEIER, G., Adsorption kinetics of organophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminum surfaces, **Langmuir**, v.24, p.8688–8694, 2008.

(12) THISSEN, P., VALTINER, M., GRUNDMEIER, G., Stability of phosphonic acid self assembled monolayers on amorphous and single-crystalline aluminum oxide surfaces in aqueous solution, Langmuir, v.26, p.156–164, 2010.

(13) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., AZAMBUJA, D.S., Corrosion behavior of AA2024-T3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS, Journal of Solid State Electrochemistry, v.16, p.403–414, 2012.

(14) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMAN, C., AZAMBUJA, D.S., Phosphonic acid/silica-based films: a potential treatment for corrosion protection, **Corrosion Science**, v.60 p.173–180, 2012.

(15) MCCAFFERTY, E., The electrode kinetics of pit initiation on aluminum, **Corrosion** Science, v.37, p. 481–492, 1995.

(16) ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy, 1st ed., John Wiley, New Jersey, 2008 (Chapter 10).

(17) ZHU, D., VAN OOIJ, W.J., Corrosion Science, v.45, p.2177-2197, 2003.

(18) GUNASEKARAN, G, PALANISAMY, N., APPA RAO, B. V., MURALIDHARAN, V. S., Electrochimica Acta, v.42, p.1427-1434, 1997.

(19) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMAN, C., AZAMBUJA, D.S., Applied Surface Science, v.273, p.758-768, 2013.

(20) BECCARIA, A.M., CHIARUTTINI, L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions, **Corrosion Science**, v.41, p.885–899, 1999.

(21) FRANQUET, A., TERRYN, H., VEREECKEN, J., Composition and thickness of nonfunctional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry, **Thin Solid Films**, v.441, p.76–84, 2003.

(22) Yim, H., Kent, M.S., Tallant, D.R., Garcia, M.J., Majewski, J., Hygrothermal degradation of (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane films studied by neutron and X-ray reflectivity and attenuated total reflection infrared spectroscopy, **Langmuir**, v.21, p.4382–4392, 2005.

(23) AGUIAR, H., SERRA, J. ,GONZALEZ, P., LEON, B.J., Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.355, p.475–480, 2009.

(24) COLTHUP N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd ed., Academic Press, London, 1975.

(25) LEVINE, I., WEBER, S.M., FELDMAN, Y., BENDIKOV, T., COHEN, H., CAHEN D., VILAN, A., Molecular length, monolayer density, and charge transport: lessons from Al–AlOx/Alkyl–phosphonate/Hg junctions, **Langmuir**, v.28, p. 404–415, 2012.