

EFEITO DE TRATAMENTO COM MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3¹

Solange de Souza²
Daniel Sierra Yoshikawa³
Sérgio Luiz de Assis⁴
Wagner A.S. Izaltino⁵
Isolda Costa⁶

Resumo

Revestimentos baseados em moléculas auto-organizáveis (*Self-Assembling Molecules*, SAM) vêm sendo estudados para avaliar suas potencialidades como possíveis substitutos dos revestimentos de conversão de cromato para proteção à corrosão de ligas de alumínio. Neste trabalho, foi investigada a influência de moléculas auto-organizáveis, do grupo dos alcano difosfonatos, na resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 em solução naturalmente aerada de 0,5 mol.L⁻¹ Na₂SO₄, pH 4. Esta investigação foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, experimentos de corrosão acelerada (névoa salina) e microscopia eletrônica de varredura. Resultados mostraram que o tratamento da superfície da liga AA2024-T3 com moléculas auto-organizáveis diminuiu a resistência à corrosão da liga devido ao ataque corrosivo da solução de SAM. A solução de passivação com cromo (VI) também causou ataque da liga, diminuindo a resistência à corrosão da mesma. A melhor condição de tratamento foi obtida por crescimento do óxido de alumínio superficial.

Palavras-chave: Moléculas auto-organizáveis; Liga de alumínio; Tratamento de superfície; Cromatização.

EFFECT OF TREATMENT WITH SELF-ASSEMBLING MOLECULES ON THE CORROSION BEHAVIOR OF THE AA2024-T3 ALUMINIUM ALLOY

Abstract

Coatings based on self-assembling molecules (*Self-Assembling Molecules*, SAM) have been studied to evaluate their potentialities as possible substitutes to chromate conversion coatings for corrosion protection of aluminium alloys. In this work, the influence of alkane diphosphonates self-assembling molecules on the corrosion resistance of the AA2024-T3 aluminium alloy was investigated in naturally aerated 0,5 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ solution with pH adjusted to 4. The corrosion investigation was carried out by electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, corrosion accelerated experiments (Salt Spray) and scanning electron microscopy. Results showed that the surface treatment with self-assembling molecules decreased the corrosion resistance of the alloy due to the corrosive attack of the SAM solution to the alloy surface. The solution used for passivation with chromium (VI) also caused the attack of the alloy, leading to slight loss of corrosion resistance. The higher corrosion resistance was associated to the growth of the surface oxide.

Key words: Self-assembling molecules; Aluminium alloy; Surface treatment; Chromatizing.

¹ Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.

² Pós-doutoranda (IPEN/CNEN – CCTM).

³ Mestrando (IPEN/CNEN – CCTM).

⁴ Pesquisador (IPEN/CNEN – CCTM).

⁵ Mestrando (IPEN/CNEN – CCTM).

⁶ Pesquisadora (IPEN/CNEN – CCTM).

1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos de superfícies metálicas com camadas de conversão de cromato são processos amplamente utilizados em ligas de alumínio, pois além de aumentar a resistência à corrosão, promovem a aderência de revestimentos orgânicos ao substrato metálico. Entretanto, o caráter tóxico e poluente do cromo hexavalente, aliado às restrições ambientais e ao elevado custo de tratamento dos rejeitos que são gerados no processo de cromatização, têm incentivado a busca por novos tratamentos que sejam ambientalmente amigáveis, além de serem eficientes na proteção à corrosão.^(1,2) Tratamentos de superfícies com filmes de polímeros condutores de eletricidade (por exemplo, polianilina),⁽³⁾ camadas de conversão baseadas na precipitação de óxidos e hidróxidos de terras raras, principalmente de compostos de cério,^(1,2) deposição de monocamadas auto-organizadas produzidas com moléculas orgânicas, com ênfase para os alcanos difosfonatos,⁽⁴⁾ entre outros,^(2,5) estão entre as alternativas que têm sido avaliadas como substitutos ao tratamento à base de cromato, para alumínio e suas ligas.

Pesquisas recentes^(4,5) vêm contribuindo na investigação da potencialidade do processo de tratamento com monocamadas de moléculas orgânicas auto-organizáveis para proteção à corrosão de ligas de alumínio e, conforme literatura especializada, este estudo ainda precisa ser mais explorado.⁽⁴⁾ O processo de formação de monocamadas com alto grau de organização estrutural ocorre espontaneamente sobre a superfície de um substrato metálico por adsorção das moléculas surfactantes em solução.⁽⁶⁾ A deposição de filmes com espessura nanométrica vem sendo amplamente estudada devido as suas aplicações em diferentes campos, como a química, física e biologia. Em filmes finos é possível proporcionar organização molecular, controlar a interação desses materiais de uma forma refinada, inclusive no nível molecular. Conseqüentemente, pode-se controlar a interação desses materiais com diferentes superfícies e compostos químicos ou biológicos.⁽⁷⁾ Existem vários tipos de moléculas que se enquadram nesta classe, sendo cada molécula específica para um ou mais tipos de substrato,⁽⁸⁻¹⁰⁾ como por exemplo, as moléculas orgânicas à base de difosfonato são específicas para superfície de óxido de alumínio.^(11,12)

A formação de camadas auto-organizáveis à base de difosfonato pode ser dividida em duas etapas: a rápida adsorção ao substrato e a lenta organização da camada, determinada por interação intermolecular de van der Waals entre os alcanos.^(10,13) As moléculas orgânicas à base de difosfonato possuem a vantagem de gerar uma forte interação entre o metal, ou seu óxido, e a camada de tinta, sendo que quanto mais compacta for a camada auto-organizada, maior será o poder de inibição da reação de redução do oxigênio e maior a estabilidade frente aos produtos gerados por esta reação.⁽¹⁰⁾

Neste trabalho, a potencialidade do uso de moléculas auto-organizáveis como alternativa ao tratamento de cromatização para resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 foi investigada. A resistência à corrosão desta liga foi avaliada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica anódica, ensaio acelerado de corrosão (névoa salina) e microscopia eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga de alumínio AA2024-T3, cuja composição química é apresentada na Tabela 1, tem o cobre como principal elemento de liga, tendo também magnésio como um elemento adicional. Corpos-de-prova desta liga, com dimensões de 2 cm x 2 cm, foram jateados com microesferas de vidro obtendo-se um acabamento Sa 3 segundo a norma SIS 055900.⁽¹⁴⁾ Na seqüência, estes corpos-de-prova foram enxaguados com água deionizada, desengraxados com etanol em banho ultrassônico por 5 minutos e secados com ar quente. Posteriormente, foram submetidos aos tratamentos identificados por: SR (sem revestimento), OX (óxido), SAM (moléculas auto-organizáveis), OS (óxido + moléculas auto-organizáveis) e Cr(VI) (camada de conversão de cromo), que estão detalhados na Tabela 2. Todas as amostras tratadas segundo os procedimentos indicados por OX, SAM, OS e Cr(VI) foram previamente submetidas ao tratamento SR.

Tabela 1. Composição química % (massa) dos elementos da liga de alumínio AA2024-T3

Fe	Cu	Mg	Mn	Si	Zn	Al
0,163 ± 0,003	4,060 ± 0,001	1,771 ± 0,011	0,626 ± 0,003	0,106 ± 0,001	0,019 ± 0,001	Bal.

Tabela 2. Tratamentos realizados nos corpos-de-prova da liga de alumínio AA2024-T3

Tratamento	Descrição
SR	1ª etapa: Desengraxe em solução de baixa alcalinidade. 2ª etapa: Desengraxe em solução de alta alcalinidade. 3ª etapa: Desoxidação. O tempo de imersão adotado em cada etapa e a temperatura das soluções foram 3 min e $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, respectivamente. Entre cada etapa, os corpos-de-prova foram enxaguados com água deionizada.
OX	SR seguido por imersão durante 30 min em água em ebulição.
SAM	SR seguido por imersão durante 3 h em solução com 90 ppm de alciano difosfonato $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}(\text{OH})_2]$, no qual $(10 < n < 12)$, (Gardobond X4661), a $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$.
OS	SR seguido por imersão durante 30 min em água em ebulição, seguido por imersão durante 3 h em solução com 90 ppm de alciano difosfonato, a 30°C .
Cr(VI)	SR seguido por imersão durante 3 min em solução passivante de cromo hexavalente, a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,7$.

Experimentos eletroquímicos foram realizados em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado para 4 com solução tampão de biftalato de potássio e hidróxido de sódio. Antes da realização dos experimentos eletroquímicos, as amostras foram mantidas sob imersão na solução de teste e o potencial a circuito aberto (PCA) foi monitorado para investigar e garantir a estabilidade do sistema. Os eletrodos de trabalho, identificados como: SR, OX, SAM, OS e Cr(VI), foram imersos no eletrólito e, no terceiro dia de imersão, foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Na seqüência, estes eletrodos foram polarizados anodicamente. Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, com célula eletroquímica com capacidade de 200 mL, fio de platina como contra-eletródo e eletródo de referência de calomelano saturado em KCl (ECS). Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial a PCA, na faixa de 100 kHz a 100 mHz com uma amplitude de perturbação de 10 mV e com uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década, utilizando um analisador

de respostas em frequências, Solartron SI-1260, acoplado ao potenciostato Solartron SI 1287A. Curvas de polarização anódica foram obtidas na faixa desde o PCA até 2,5 V, com uma taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} . Experimentos em câmara de névoa salina foram realizados segundo a norma ASTM B117, nos quais os corpos-de-prova, nas seguintes condições: SR, OS e Cr(VI), foram expostos a uma névoa contínua de solução 5% (P/P) de NaCl e a temperatura de $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. São apresentados os registros fotográficos destes corpos-de-prova antes e após 168 h de exposição à névoa salina. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar a aparência morfológica e as modificações microestruturais da superfície da liga de alumínio AA2024-T3 utilizando um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL 30 equipado com um analisador por energia dispersiva de raios-X (EDAX). Para a observação por MEV, as amostras foram polidas e então submetidas às condições: SR, OX, SAM e OS.

3 RESULTADOS

Nas Figuras 1(a) e (b), respectivamente, são apresentados os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos superficiais: SR, Cr(VI) e SAM após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$. Os diagramas de Nyquist, Figura 1(a), mostram um arco capacitivo achatado, sugerindo a interação de várias constantes de tempo e maiores valores de impedância para a condição SR quando comparada com as amostras tratadas com Cr(VI) ou SAM. Nos diagramas de ângulo de fase de Bode, Figura 1(b), observa-se picos relativamente largos para as amostras nas condições Cr(VI) e SR, sendo ligeiramente mais largos para a amostra SR, enquanto para a amostra tratada com SAM nota-se um pico estreito e bem definido. Esses resultados apontam para o ataque da superfície da liga causado tanto pela solução de Cr(VI) e SAM, principalmente por esta última. Os tratamentos com Cr(VI) ou SAM causaram uma diminuição da resistência à corrosão da liga de alumínio em comparação ao tratamento SR. Este último tratamento envolve desengraxe em soluções de baixa e alta alcalinidade e além de um tratamento para promover a desoxidação, o que, devido à agressividade, pode ter provocado um ataque com eventual remoção de fases intermetálicas mais ativas na superfície da liga e, conseqüentemente, o aumento da resistência à corrosão.

Os perfis potenciodinâmicos j/E da liga AA2024-T3 nas condições SR, Cr(VI) ou SAM para três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$, são apresentados na Figura 2. Nesta figura, observa-se que, para as amostras SR ou Cr(VI), valores de potencial de corrosão são iguais a $-0,15 \text{ V}$ e $-0,21 \text{ V}$, respectivamente. Observa-se ainda, a partir do potencial de corrosão, um aumento contínuo de densidade de corrente, alcançando valores da ordem de 10^{-4} , 10^{-3} e $10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$, respectivamente, para as amostras SR, Cr(VI) ou SAM. A partir destes últimos valores de densidade de corrente, somente para as amostras SR ou Cr(VI), há uma diminuição na densidade de corrente, atingindo aproximadamente $5,0 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. As amostras com SAM apresentaram potenciais bem mais ativos em comparação às demais e aumento de corrente seguido pelo estabelecimento de uma densidade de corrente da ordem de $3 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$, ao final da polarização.

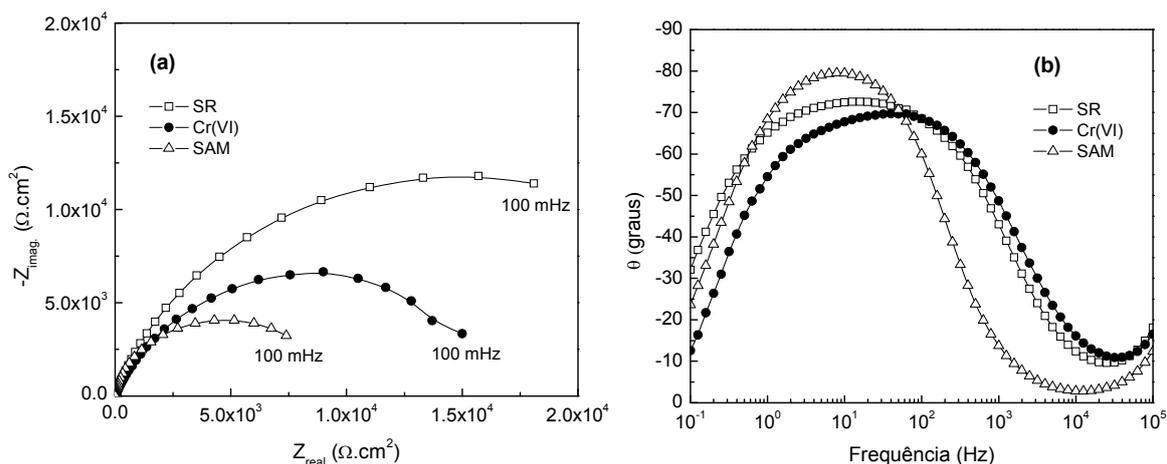


Figura 1. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode obtidos para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos SR, Cr(VI) ou SAM após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$.

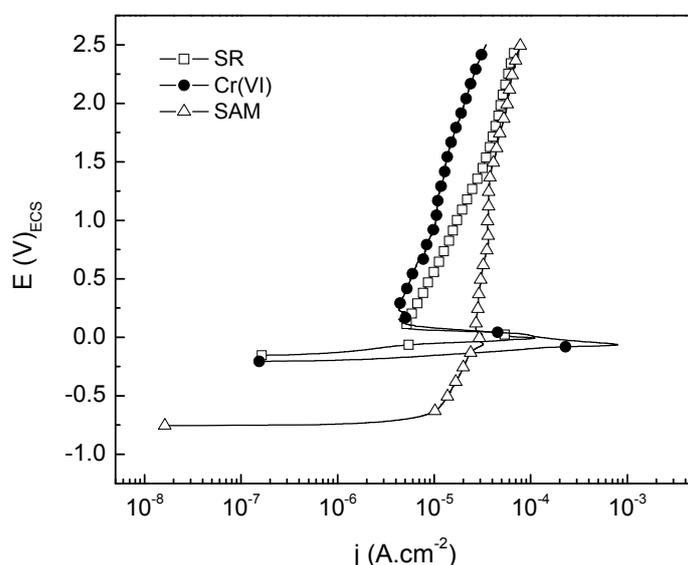


Figura 2. Curvas de polarização anódica obtidas para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos SR, Cr(VI) ou SAM após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$. $dE/dt = 1 \text{ mV.s}^{-1}$.

Uma vez que as moléculas orgânicas auto-organizáveis (SAM) adotadas neste estudo têm afinidade pelo óxido de alumínio⁽¹⁰⁾, foi investigado também o efeito do tratamento de crescimento de óxido (OX) no comportamento eletroquímico da liga, por meio da análise dos diagramas de impedância após três dias de imersão em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$ (Figuras 3 a e b)]. Nos diagramas de Nyquist da Figura 3(a), pode ser observada o grande aumento da impedância associada às amostras com tratamento OX, em comparação às amostras AA2024-T3/SR. Nos diagramas de ângulo de fase de Bode (Figura 3b), observa-se a nítida separação de duas constantes de tempo para AA2024-T3/OX. O óxido de alumínio, cujo crescimento artificial foi promovido por imersão em água fervente é a causa deste comportamento. Estes resultados mostram que o tratamento de crescimento de óxido foi altamente benéfico para a resistência à corrosão da liga de alumínio.

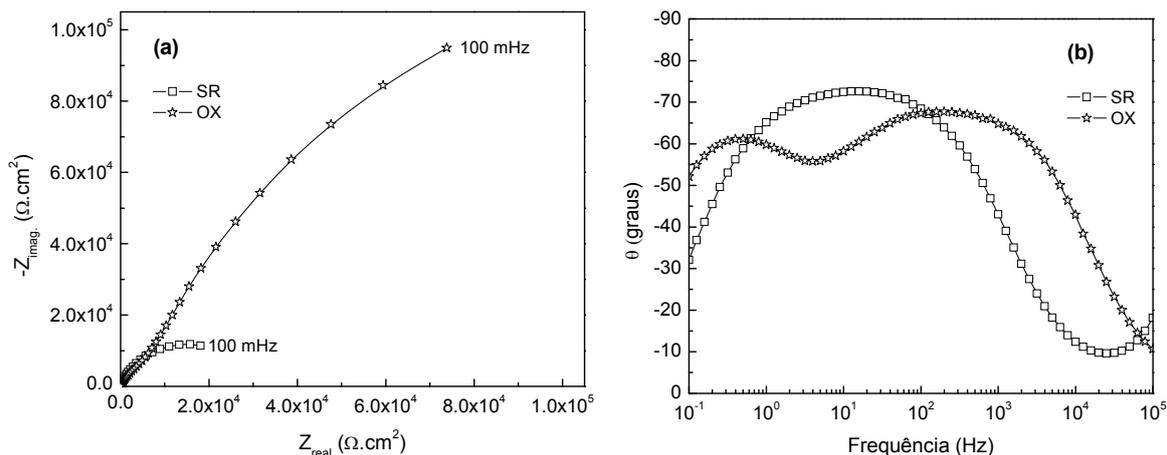


Figura 3. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode obtidos para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos SR ou OX após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$.

O alumínio e suas ligas são usados na prática, depois de submetidos ao processo de anodização ou após crescimento artificial da película de óxido de alumínio, Al_2O_3 , por imersão em água fervente, ou em outros meios com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão destes materiais.⁽¹⁵⁾ Como o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito do tratamento com SAM na resistência à corrosão da liga, também realizou este tratamento em amostras que haviam sido submetidas ao tratamento de imersão em água fervente. Os resultados são mostrados na Figuras 4(a) e (b), na forma de diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para amostras com os tratamentos superficiais: SR, OX ou OS após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$. Os diagramas de Nyquist (Figura 4 a), mostram arcos capacitivos achatados e incompletos e aumento da impedância na seguinte ordem: SR, OS e OX. Estes resultados permitem concluir que amostras AA2024-T3/OX submetidas ao tratamento com SAM, apresentam diminuição na impedância em relação às amostras com tratamento OX. Os diagramas de fase de Bode (Figura 4 b), mostram a separação nítida de duas constantes de tempo, embora com ângulos de fase ligeiramente inferiores para a amostra OS. O óxido crescido artificialmente proporciona uma superfície com melhores propriedades de resistência à corrosão, mas a diminuição da impedância e dos ângulos de fase para as amostras que foram subseqüentemente imersas em solução de SAM, sugerem o ataque ao óxido durante o tratamento. Isto se deve à agressividade da solução de SAM.

As curvas de polarização anódica das amostras com os tratamentos SR, OX ou OS (Figura 5) mostram o efeito benéfico do óxido formado sobre a superfície da liga. Embora os valores de densidades de corrente para a amostra com OS terem sido menores em relação aos valores obtidos para a com OX, principalmente para altos valores de potencial, a diferença de densidade de corrente observada é pequena. Essa diferença não possibilita que se faça uma classificação de resistência à corrosão entre os dois tipos de tratamento de superfície pelos resultados de polarização. Durante a polarização pode ter ocorrido liberação das moléculas de SAM da superfície para o meio e, estas podem eventualmente ser re-adsorvidas sobre o óxido após a passivação observada em potenciais da ordem de $0,0 \text{ V}$ causando uma menor distinção entre o comportamento eletroquímico dos dois tipos de amostras, OX e OS, que ficou mais evidente nos resultados de espectroscopia de impedância.

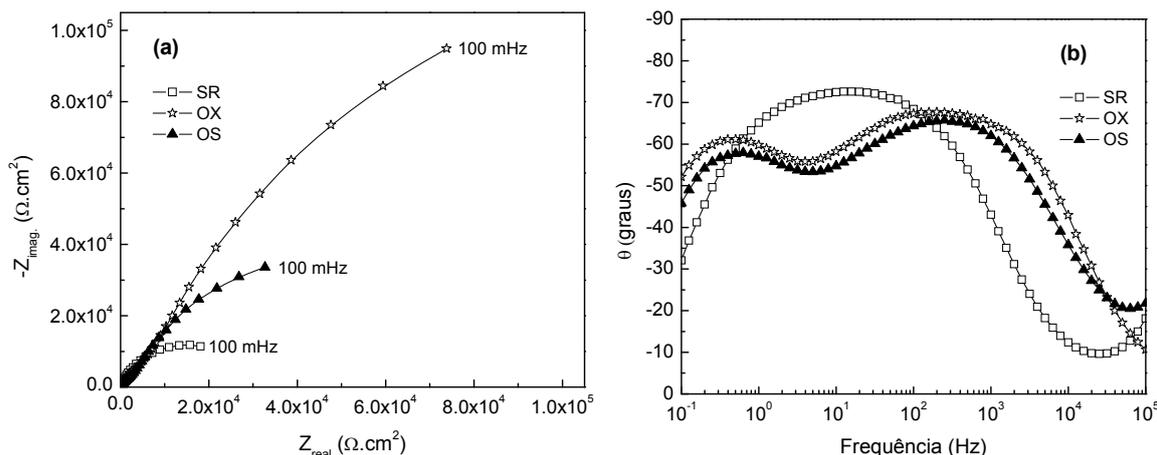


Figura 4. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode obtidos para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos SR, OX ou OS após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$.

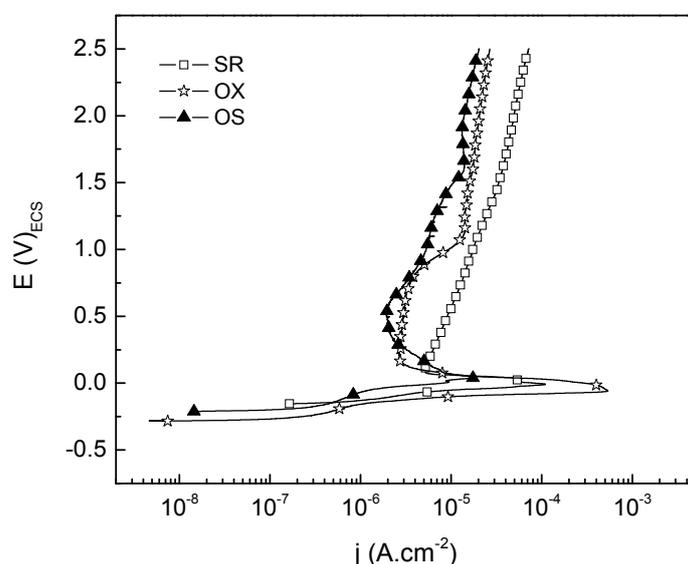


Figura 5. Curvas de polarização anódica obtidas para a liga de alumínio AA2024-T3 com os tratamentos SR, OX ou OS após três dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4$. $dE/dt = 1 \text{ mV.s}^{-1}$.

4 DISCUSSÃO

Os resultados eletroquímicos indicaram uma diminuição na resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 quando tratada somente com SAM. Também, observou-se uma pequena diminuição na resistência à corrosão das amostras com tratamento OX seguido por imersão em solução com SAM. Estes resultados sugerem o ataque da superfície da liga AA2024-T3 pela solução ácida de SAM ($\text{pH} = 3,5$). Isto foi confirmado pela observação da superfície da liga polida (lixa de SiC de granulação 600 e pastas de diamante de $3 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$) após tratamento com SAM (Figura 6 c), utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias da superfície dos corpos-de-prova: polido [Figura 6(a)], polido + óxido (Figura 6 b) e polido + óxido + SAM (Figura 6 d), também são apresentados para comparação. O efeito do ataque da solução de SAM é mais pronunciado na superfície da liga polida do que na liga polida com óxido crescido em água fervente

por 30 minutos. Vários pontos de ataque são observados na amostra polida e tratada em solução com SAM, particularmente associados às regiões de interface entre intermetálicos e a matriz, em alguns casos, nota-se que o ataque causou a remoção de intermetálicos pequenos. Comportamento similar é indicado na Figura 6(d), porém em menor extensão, mas sempre o ataque está relacionado com intermetálicos de Al-Cu-Mg e de Al-Cu-Mn-Fe-(Si), que correspondem aos dois principais intermetálicos presentes na liga AA2024-T3.^(17,18)

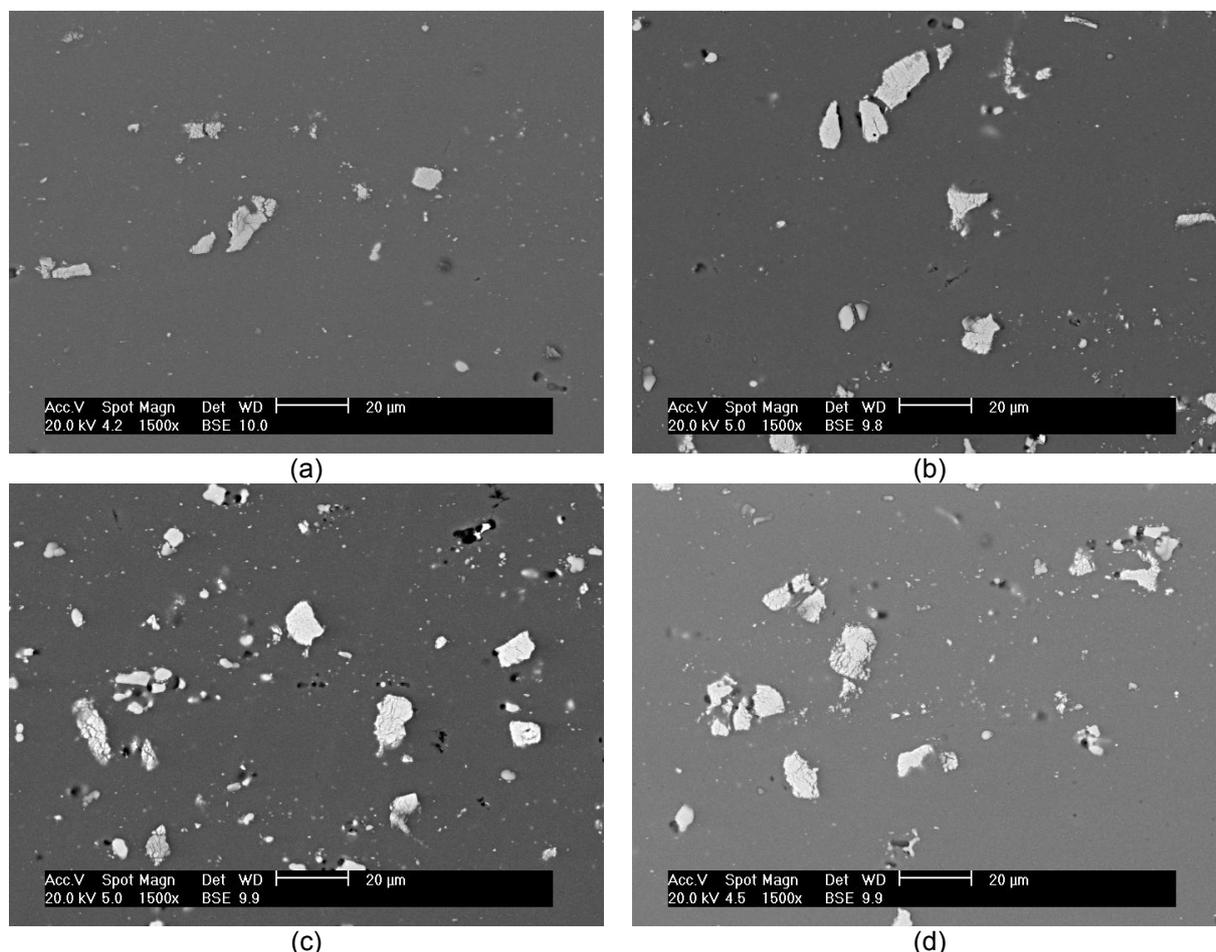


Figura 6. Micrografias da superfície das amostras de liga de alumínio AA2024-T3: (a) polida, (b) polida + OX, (c) polida + SAM e (d) polida + OS.

Pesquisas realizadas em nosso laboratório mostraram efeito benéfico do tratamento com SAM para as ligas de alumínio 1050, 3003 e 5052, ao contrário do que é apresentado neste trabalho para a liga 2024. Estas observações indicam que o efeito benéfico do tratamento com SAM é dependente da liga de alumínio, cuja microestrutura está fortemente relacionada com a sua composição. As ligas de alumínio, que contêm em torno de 4% a 6% de cobre, são muito suscetíveis à corrosão localizada, necessitando de tratamentos de proteção para utilização em ambientes de média ou alta agressividade, o que pode ser realizado por revestimentos de conversão, como a anodização ou a cromatização, geralmente seguidos por revestimentos orgânicos, ou cladização com alumínio, isto é, revestimento com alumínio comercialmente puro.⁽¹⁶⁾ Os resultados do presente trabalho mostraram que a liga AA2024-T3 sem clad, como é comumente empregada, é suscetível ao ataque corrosivo da solução de SAM que possui pH ácido.

Os resultados do ensaio de névoa salina são apresentados nas Figuras 7 e 8 para a liga AA 2024-T3 com vários tratamentos de superfície (SR, Cr (VI), OX, SAM e OS) , antes e após 168 h de exposição em câmara de névoa salina segundo norma ASTM B117. Estes resultados apóiam os obtidos por métodos eletroquímicos, observando-se que as maiores resistências ao ataque corrosivo foram obtidas por corpos-de-prova que tiveram suas superfícies submetidas aos tratamentos OX ou OS. O crescimento do óxido por imersão em água fervente promoveu maior resistência à corrosão da liga AA2024-T3 do que os tratamentos Cr (VI) ou SAM.

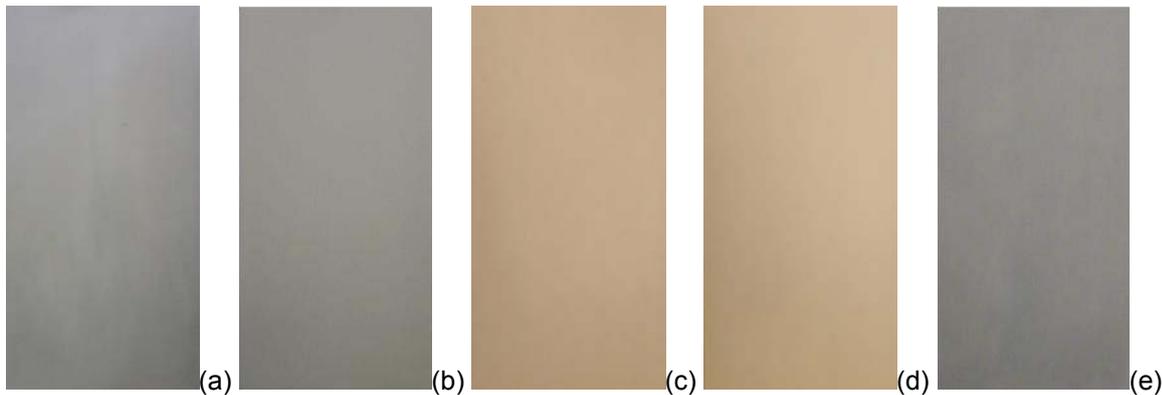


Figura 7. Fotografias das amostras de liga de alumínio AA 2024-T3 com tratamento (a) SR, (b) Cr(VI) e (c) OX, (d) SAM ou (e) OS antes da exposição em névoa salina.

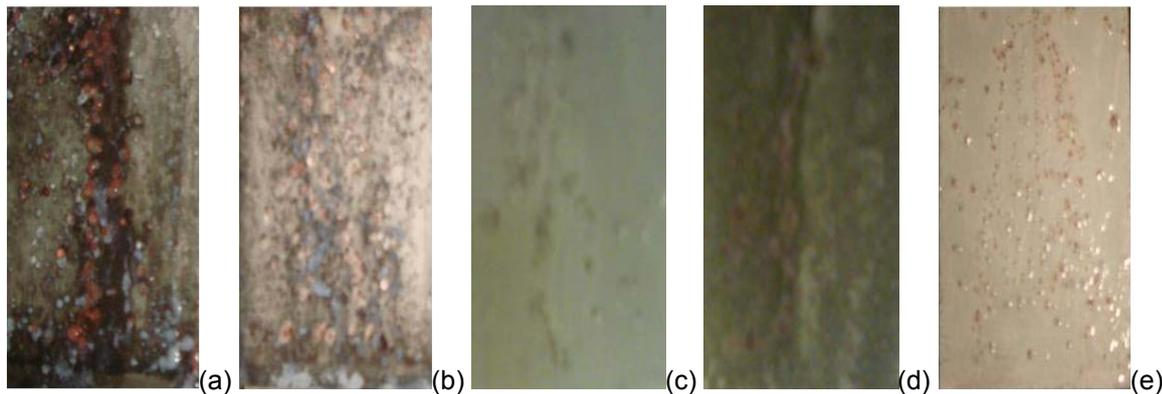


Figura 8. Fotografias das amostras de liga de alumínio AA 2024-T3 com tratamento (a) SR, (b) Cr(VI) e (c) OX, (d) SAM ou (e) OS após 168 h de exposição em névoa salina.

5 CONCLUSÕES

Tratamento em solução de moléculas auto-organizáveis (SAM) do grupo dos alciano difosfonatos ($\text{pH} = 3,5$) não proporcionam proteção frente à corrosão para a liga de alumínio AA2024-T3. O crescimento acelerado de óxido superficial por imersão em água fervente possibilita maior resistência à corrosão da liga AA2024-T3 do que os tratamentos com cromo hexavalente ou com SAM. Durante o tratamento da superfície desta liga, a solução ácida contendo SAM causou o ataque de algumas áreas da superfície, particularmente em regiões de interface entre matriz e intermetálicos. O tratamento com SAM realizado em amostras que passaram previamente pelo tratamento para crescimento de óxido, causou leve ataque do óxido previamente formado, diminuindo a resistência ao ataque localizado das amostras com este tratamento (OS), em relação ao tratamento de crescimento de óxido (OX). Apesar deste ataque, a resistência à corrosão da liga com tratamento (OS) foi superior à da liga com revestimento à base de cromo hexavalente, Cr(VI), que gera

resíduos com caráter tóxico e poluente. Os resultados do presente trabalho permitem concluir que o tratamento em solução com SAM, que apresenta em meio ácido não é recomendável para a liga AA2024-T3. Tratamentos para crescimento de óxido sem utilização de compostos tóxicos e poluentes, todavia, podem ser adotados para aumento da resistência à corrosão com vantagens ambientais e econômicas.

Agradecimentos

Agradecimentos à Fapesp, Capes e CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 PALOMINO, L.E.M.; AOKI, I.V.; DE MELO, H.G. Microstrutural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-t3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, 2006.
- 2 PALOMINO, L.E.M.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I.V.; MONTEMOR, M.F.; DE MELO, H.G. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science*, v. 50, n. 5, p. 1258-1266, 2008.
- 3 DE SOUZA, S. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 16-17, p. 7574-7581, 2007.
- 4 REIS, F.M.; DE 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.
- 5 HINTZE, P.E.; CALLE, L.M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminium 2024-T3. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1761-1766, 2006.
- 6 SCHREIBER, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, v. 65, p. 151-256, 2000.
- 7 PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C.; DE OLIVEIRA Jr., O.N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 228-235, 2001.
- 8 BAIN, C.D.; TROUGHTON, E.B.; EVAL, Y-T.; WHITESIDES, G.M.; NUZZO, R.G. Formation of monolayer films by spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Journal of the Chemical Society*, v. 11, n. 1, p. 321-325, 1989.
- 9 ULMAN, A. Formation and structure of self assembled monolayers. *Chemical Reviews*, v. 96, n. 4, p. 1533-1554, 1996.
- 10 Stewart K.R., Whitesides G.M., Godfried H.P., Silveira I.F. Improved adhesion of thin conformal organic films to metal surface, *Reviews of Scientific Instruments*, 57, 7, p.1381-1383, 1986.
- 11 MAEGE, I.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; ADLER, H-J. P.; BRAM, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface. *Progress In Organic Coatings*, v. 34, p. 1-12, 1998.
- 12 ULMAN, A. Thin Filmes "Organic thin films and surfaces: directions for the nineties", v. 20, Academic Press, New York, 1995.
- 13 FELHÖSI, I.; TELEGDI, J.; PÁLIKÁNS, G.; KÁLMÁN, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2335-2340, 2002.
- 14 Norma ISO 8501 - 1:1988, SIS SS 05 5900, Edition 3, 1989.
- 15 BALTAT-BAZIA, A.; CELATI, N.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.; WIART, R. Electrochemical impedance spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminium. *Materials Science Forum*, v. 111-112, p. 359-368, 1992.
- 16 GENTIL, V. *Corrosão, Livros Técnicos e Científicos Editora*, 3ª Edição, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

- 17 CAMPESTRINI, P.; TERRY, H.; HOVESTAD, A.; DE WIT, J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surface and Coatings Technology*, v. 176, n. 3, p. 365-381, 2004.
- 18 ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science*, v. 45, n. 10, p. 2163-2175, 2003.