Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo De Revestimentos Híbridos Via Processo Sol-Gel Como Pré-Tratamento Para Proteção Contra Corrosão Do Aço Carbono

Cristiane R. Martins[1], Idalina V. Aoki[2]

Abstract

The aim of this work was to study hybrid coatings using the sol-gel process through the combination of different organofunctional and non functional silanes providing the formation of a polymeric hybrid coating simultaneous during its application on the metallic surface (steel carbon). The first step was to evaluate the concentrations and time of hydrolysis and condensation reactions of tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane (GPTMS) in order to get nanoparticles with epoxy-functionality. Different crosslinking agents, 3-aminopropyltrimethoxysilane (γ-APS) and diethylenetriamine (DETA) were studied and they also can promote simultaneously the interaction and crosslinking between amino and epoxy functional groups. The coated specimens were allowed to dry under room temperature for 24 h and in a furnace at 150°C for 40 min for mono and multilayers. Corrosion resistance properties of TEOS-GPTMS/γ-APS hybrid coated steels were evaluated by electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open-circuit potential (Eoc) in 0.1 M NaCl. The obtained results showed that the time of hydrolysis is important to get films with better corrosion resistance but the results were not so conclusive. Among crosslinking agents, γ-APS was the most efficient in comparison to DETA. Hybrid films formed with three layers showed better results than to hybrid films with only one layer. Hybrid coatings obtained showed better protection to an aluminum alloy than to carbon steel. The best corrosion performance was obtained for hybrids crosslinked with γ-APS deposited on a polished carbon steel surface. Surface mechanical treatment showed to be very significant to the anticorrosion performance of the hybrid films.

***Keywords**: hybrids coatings; sol-gel process; silanes; corrosion; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar os revestimentos híbridos, via processo sol-gel, a partir da combinação de diferentes organossilanos funcionais e não funcionais, promovendo a formação de um revestimento híbrido polimérico simultâneo durante a sua aplicação na superfície metálica (aço carbono). A primeira etapa foi avaliar as concentrações e tempos das reações de hidrólise e condensação dos silanos (tetraetoxissilano (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)) a fim de obter nanopartículas com funcionalidade

[1] Pós doutoranda, Engenheira Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP
[2] Professora Doutora, Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP

epoxídica. Foram estudados os agentes reticulantes γ-APS (aminopropilsilano) e DETA (dietilenotriamina), promovendo estes, simultaneamente, a interação e reticulação dos grupos epóxi e amina. A cura dos revestimentos foi à temperatura ambiente por 24 h e a 150°C em estufa para mono e multicamadas. A avaliação da resistência à corrosão dos híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS obtidos foram investigados através das técnicas de EIS e monitoramento do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,1 M. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de hidrólise é importante para obtenção de filmes mais resistentes à corrosão, mas os resultados não foram conclusivos. A variação do agente reticulante mostrou que o γ-APS é mais eficiente. O número de camadas empregadas nos revestimentos mostrou melhores resultados para três camadas quando comparados aos dos revestimentos com apenas uma camada. Os revestimentos obtidos mostraram-se mais protetores para uma liga de alumínio do que para aço-carbono. Os melhores resultados foram obtidos para híbridos reticulados com γ-APS aplicados sobre a superfície polida do aço. O tratamento mecânico da superfície mostrou ter influência muito acentuada sobre o desempenho dos filmes híbridos.

Palavras-chave*: revestimentos híbridos, processo sol-gel, silanos, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)*

Introdução

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos revestimentos multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Uma das principais rotas de obtenção destes materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel (1).

A utilização de pré-tratamentos via processo sol-gel vem se tornando uma atrativa área de estudos nos últimos anos, devido a sua grande eficácia na proteção contra a corrosão, facilidade de aplicação e baixo custo, além de provocar impactos ambientais bem menores (2-4). Os organosilanos são normalmente estocados no estado não-hidrolisável e na maioria dos casos precisam ser hidrolisados em uma solução aquosa diluída antes de sua aplicação (5). Como proposto por Plueddemann (6), organosilanos funcionais sofrem reações de hidrólise que conduzem à formação de grupos silanol (Si-OH) hidrofílicos, conforme é mostrado na reação [1]:

$$\mathbf{Si\text{-}X + H_2O \leftrightarrow Si\text{-}O\text{-}H + H\text{-}X} \qquad [1]$$

Com isso, esses organosilanos podem ser adsorvidos na superfície do metal *via* a formação de ligações “oxano” (MeOSi) induzidas pela interação dos grupos silanol (Si-OH) com os grupos hidroxilas do metal (MeOH) presentes na superfície, conforme é mostrado na equação [2].

$$\mathbf{Me\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}Si \leftrightarrow Me\text{-}O\text{-}Si + H_2O} \qquad [2]$$

Recentemente, criou-se o conceito de revestimentos híbridos funcionais, *via* processo sol-gel, em que se tem uma matriz polimérica orgânica clássica, como a epoxídica, acrílica ou poliuretânica, permeada de uma cadeia inorgânica à base de polissilano (1,7-8). Estes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições na propriedade do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico (9). Além disso, os revestimentos híbridos, à base de água, têm se apresentado como excelentes e promissoras alternativas para o pré-tratamento de metais, principalmente para o aço-carbono, galvanizado ou não, e ligas de alumínio (10, 11).

O objetivo deste trabalho é desenvolver revestimentos híbridos, via processo sol-gel, com o uso de organosilanos funcionais nas superfícies de aço-carbono. Os híbridos estudados foram TEOS-GPTMS/γ-APS obtidos em diferentes tempos de hidrólise. Comparou-se também a influência de um agente de reticulação amina (DETA) com o aminosilano. A avaliação da resistência à corrosão destes híbridos obtidos foi realizada pelas técnicas de monitoramento do potencial de circuito aberto (Eoc), de medida da resistência à polarização linear (Rp) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Experimental

1. Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova (cdp's) utilizados foram de aço-carbono fornecido pela empresa Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Este tipo de chapa é utilizado pela indústria automobilística, principalmente para a confecção de portas externas de automóveis. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço carbono estudado.

2. Silanos e amina utilizados

As estruturas químicas dos silanos utilizados estão apresentadas na Figura 1. Os silanos utilizados foram o TEOS (tetraetoxissilano), GPTMS (γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano) e γ-APS (γ-aminopropiltrimetoxisilano) e obtidos pela empresa Momentive. Foi utilizado, também, um agente reticulante amina, DETA (dietilenotriamina, Aldrich). Esses compostos possuem baixos índices de toxicidade e apresentam reatividade variada com substratos orgânicos ou inorgânicos.

3. Preparação dos corpos-de-prova

Todos os corpos-de prova preparados possuíam uma espessura nominal de 0,8 mm e foram cortados em quadrados de 5,0 cm x 5,0 cm. Receberam também um furo de aproximadamente 2,5 mm para propiciar o manuseio com ganchos plásticos. Inicialmente a primeira etapa de limpeza dos cpd´s foi o desengraxe manual com lenços de papel embebibos em solvente orgânico xilol seguida de lavagem com água destilada. A segunda etapa foi realizada em banho de ultra-som em acetona por 5 minutos, com a finalidade de remover gorduras e materiais graxos bem como o xilol ainda presente na superfície da chapa. Após a limpeza superficial, os cdp´s foram imersos por 10 min em solução aquosa de NaOH 2,5% (tratamento alcalino) à temperatura ambiente. Após o tratamento alcalino, os cdp´s foram lavados com água destilada, seguido da avaliação do teste de queda d´água e secos em corrente de ar quente. Finalmente os cdp´s eram envolvidos em lenços de papel e guardados em dessecador até o momento da sua utilização. Alguns cdp's foram apenas debastados em politriz Struers DP-10 com lixas de granulometrias 120, 320, 400 e 600, lavados com água destilada, acetona e tratados com solução alcalina (NaOH 2,5%).

4. Preparação do híbrido TEOS-GPTMS/γ-APS

A solução (sol) foi preparada a partir da mistura dos silanos TEOS-GPTMS (razão molar 1:3) no solvente 95/5 (m/m) água e etanol contendo ácido acético na concentração 0,05 M. A reação de hidrólise e condensação foi conduzida em elevadas razões de água/silanos (60:4). A adição dos silanos foi feita por gotejamento durante 1 hora. Após toda a adição da mistura dos silanos (TEOS-GPTMS), a solução sol foi mantida sob agitação por diferentes tempos de hidrólise (24 h, 48 h e 72 h) à temperatura ambiente. Posteriormente, após o tempo de hidrólise das soluções, preparou-se a solução sol-gel para aplicação nos cdp´s. O

procedimento empregado foi diluir a solução sol TEOS-GPTMS em água por um fator de 1,75 seguida da adição de um tensoativo não-iônico e do agente de reticulação γ-APS. O agente de reticulação DETA foi empregado somente no tempo de hidrólise de 72 h para comparação com os hibridos obtidos com o γ-APS. A razão molar dos agentes de reticulação com o GPTMS foi mantida constante por uma razão de 1:0,15. Após a adição dos agentes de reticulação (γ-APS ou DETA), o sistema sol-gel foi agitado vigorosamente por 5 min e aplicados nos cdp´s de aço-carbono.

5. Aplicação dos híbridos

As soluções destes híbridos foram aplicadas nos cdp´s por "*dip-coating*" com velocidade de entrada e remoção do cdp do sol-gel de 10 cm min^{-1}. Após a entrada total do cdp no sol-gel do "*dip-coating*", os cdp´s permaneceram imersos por 1 min na solução sol-gel antes de se iniciar a sua remoção. Alguns cdp´s foram secos à temperatura ambiente por 24 h (identificados por A- ambiente) e, outros foram curados na estufa a 150°C por 40 min (identificados por E- estufa). Para obtenção de revestimentos mais espessos, prepararam-se cdp's com três camadas dos filmes hibridos e curados na estufa. O sistema de três camadas consistiu de uma primeira camada curada a 150°C, uma segunda camada curada a 150°C, ambas por 10 min e a terceira camada curada a 150°C por 40 min.

6. Carcterização Eletroquímica e Morfológica

Os ensaios eletroquimicos foram realizados numa célula de três eletrodos para amostras planas, em solução naturalmente arejada e não agitada de NaCl 0,1 mol L^{-1}, à temperatura ambiente. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, KCl_{sat}, como eletrodo auxiliar uma folha de platina como área de 15 cm^2 e cdp's com áreas expostas de 1 cm^2 utilizadas como eletrodo de trabalho. Os ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto (Eoc), resistência de polarização linear (Rp), e curvas de polarização potenciodinâmica foram realizados após estabilização do potencial em circuito aberto. Os intervalos de potenciais dos ensaios de resistência a polarização foram $-0{,}020\ V < \eta < +0{,}020 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}$, relativo ao potencial em circuito aberto, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,165 mV s^{-1}. Para as curvas de polarização potenciodinâmica, os intervalos de potenciais foram de $-0{,}250\ V < \eta < +0{,}350\ V/Ag|AgCl|KCl_{sat}$, relativo ao potencial em circuito aberto, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,5 mV s^{-1}. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato Solartron, modelo SI 1287 controlado pelo programa CorrWare2.

Os ensaios de espectroscopia de impedânica eletroquímica (EIS) foram realizados no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. O intervalo de freqüências foi de 50 kHz a 15 mHz com amplitude de pertubação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de freqüência em um Potenciostato Solartron modelo SI 1287 acoplado a um analisador de freqüência Solartron SI 1260, controlado pelo programa de hardware, Zplot.

O tempo para estabilização do potencial de circuito aberto (Eoc) para os cdp's revestidos com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS e TEOS-GPTMS/DETA foi de 1 hora. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na seguinte seqüência: primeiro Eoc x tempo, seguido das medidas de EIS, medidas de resistência de polarização linear e por último as curvas de polarização potenciodinâmica .

As imagens de microscopia óptica (MO) foram obtidas no Stereo Microscópio modelo Opton NTB-3A acoplado a camara digital Sony Cyber Shot 7.2 MP. As imagens foram obtidas ao longo das imersões dos cdp's as soluções híbridas e após ensaio de EIS.

Resultados e Discussão

1. Formação do revestimento híbrido

O sistema empregado para obtenção dos híbridos foi o SNAP *("self-assembled nanophase particle"*), que constitui essencialmente de um processo híbrido com dois estágios separados (12). A primeira etapa do processo sol-gel foi avaliar as concentrações e tempos das reações de hidrólise e condensação dos silanos (tetraetoxissilano (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)) a fim de obter nanopartículas com funcionalidade epoxídica. Na segunda etapa, as nanopartículas foram reticuladas através da reação química entre as funcionalidades amino- e epóxi-. Praticamente, a reticulação e a formação das camadas nanoparticuladas ocorrem simultaneamente com a aplicação da solução SNAP na superfície do substrato, seguida da evaporação do solvente e formação do filme, conduzindo a formação de uma estrutura híbrida de um revestimento. Devido à ampla versatilidade da química dos processos SNAP, revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações (1).

A estrutura química de um agente reticulante é uma das variavéis do processo SNAP e pode favoravelmente afetar as propriedades do revestimento (12, 13). Os aminosilanos são reticuladores convencionais, os quais podem não somente ser envolvidos na reação química de ligação dos grupos epóxi, mas também podem ser submetidos a reações de hidrólise e condensação de um processo sol-gel e simultaneamente atuar como um agente de acoplamento interagindo com a superfície do substrato. Devido a natureza dos grupos aminosilanos, realizou-se neste trabalho a produção de hibridos com γ-APS (aminopropilsilano), maior densidade de rede quando comparados com o híbrido obtido com o reagente orgânico dietilenotriamina (DETA).

2. Ensaios Eletroquímicos

2.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

A Figura 2 apresenta as curvas de monitoramento do E_{oc} em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M para 72 h de hidrólise dos híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS e TEOS-GPTMS/DETA curados na estufa a 150°C. A estabilização do potencial de circuito aberto foi de 1 hora. Observa-se que para todos os sistemas de hidrólise empregados, os E_{oc} obtidos para os híbridos não apresentaram deslocamento anódicos (potenciais mais positivos) muito significativos em comparação com o aço-carbono puro. Por outro lado, ao empregar substratos polidos e revestidos com um sistema de três camadas (hb3cpDETA E e hb3cpAPS E) apresentaram deslocamentos positivos, sendo mais significativo para os híbridos obtidos com aminosilano, promovendo uma maior proteção por barreira.

2.2. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS

A evolução do comportamento eletroquímico, em solução de NaCl 0,1 M foi acompanhada por EIS após 1 hora de estabilização do Eoc. As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os diagramas de EIS obtidos para o aço-carbono sem revestimento e recoberto com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS preparados em diferentes condições de hidrólise. Verificou-se que os híbridos obtidos com 48 h de hidrólise (Figura 4) tendem a melhores respostas com relação a barreira física nas superfícies do aço-carbono revelada pelos maiores valores de módulo de impedância na mais baixa frequência (ver diagramas de Bode). No entanto, esses valores de impedância obtidos em baixa frequência, os quais caracterizam a resistência à corrosão dos filmes híbridos revelaram-se bem inferiores quando comparados com os híbridos TMOS-GPTMS/γ-APS aplicados sobre aluminio para o tempo de hidrólise de 72 h (7,9 x 10^{5} ohm.cm^{2}, em 10^{-2} Hz) (12).

Ao compararmos os hibridos TEOS-GPTMS/γ-APS e TEOS-GPTMS/DETA preparados com o mesmo tempo de hidrólise (72h), (Figura 6), é possivel verificar a influência do agente de reticulação γ-APS na produção dos híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS, proporcionando um aumento dos valores de impedância, portanto uma melhora da proteção contra a corrosão. O efeito da temperatura de cura também influenciou e promoveu modificações na estrutura dos hibridos TEOS-GPTMS/γ-APS, que podem ser observadas pelo aumento da resistência à corrosão. Esse aumento também pode ser atribuido à diminuição de grupos hidrofílicos, pois a rede de formação do hibrido se torna mais densa dificultando a penetração do eletrólito. Por outro lado, esses valores ainda são baixos para conferir um revestimento hidrido satisfatório para proteção do aço carbono. As micrografias obtidas por MO corroboram os resultados de EIS obtidos, onde foi possível observar que somente uma camada de híbrido (Figuras 8b e 9b) nao é suficiente para garantir a formação de um filme homogêneo na superfície do aço-carbono.

2.3. Medidas de resistência à Polarização

Os valores da resistência à polarização (Rp) obtidos através das polarizações lineares para o aço-carbono puro, para os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS em diferentes tempos de hidrólise e TEOS-GPTMS/DETA estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que a resistência à polarização apresentou valores crescentes de Rp para maiores tempos de hidrólise para os híbridos curados na estufa. Os resultados obtidos para os híbridos com DETA foram inferiores, e podem ser atribuídos à falta de homogeneidade da superfície, apresentando defeitos maiores como mostrados por MO na Figura 9.

2.4. Levantamento das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 1h20 min de imersão para os cdp´s revestidos com uma camada dos híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS e TEOS-GPTMS/DETA para o tempo de 72h de hidrolise são mostrados na Figura 7. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma amostra e na direção de aumento de potencial. As curvas mostram que a polarização de reação anódica só ocorre a elevados potenciais anódicos e na região próxima ao potencial de corrosão, os revestimentos não se mostraram protetores para o aço carbono.

3. Caracterização da Superfície

3.2. Microscopia Óptica (MO)

As micrografias obtidas por microscopia óptica (MO), antes e após o ensaio eletroquímico de EIS são apresentadas nas Figuras 8 e 9. Observa-se que as imagens da primeira camada de filme são bastante heterogêneas e apresentam falhas no recobrimento da superficie do aço carbono. Com a segunda camada, verifica-se uma melhora na homogeneidade do filme, mas para os híbridos com DETA ainda observam-se muitos aglomerados e falhas. A terceira camada reforça a prensença de um filme protetor, no caso dos híbridos com γ-APS. Após os ensaios de EIS, foi possível observar o efeito barreira na superfície do aço carbono revestido com γ-APS, onde não foram observados sinais de degradação. Para os filmes híbridos com DETA (Figura 9) a proteção foi bem inferior, como pode ser observado pelos sinais de degradação expondo o substrato metálico.

A Figura 10 apresenta os resultados de EIS para os híbridos aplicados em superfícies de aço-carbono polidas e tratadas com solução alcalina. Observa-se uma melhora drástica dos valores de impedância quando comparados com as superfícies não polidas. O efeito barreira é mais significativo nos híbridos *TEOS-GPTMS/γ-APS* devido à formação de filmes mais densos (revestimentos em camadas), e com o aumento do tempo de cura, filmes mais homegêneos puderam ser obtidos. Os valores de módulo de impedância aumentaram duas

ordens de grandeza e o ângulo de fase se apresentou elevado para uma grande faixa de frequências.

Conclusões

Os resultados obtidos não puderam ser conclusivos para a influência do tempo de hidrólise muito provavelmente devido aos cdp's não terem sofridos um tratamento superficial especifico, o que já mostramos ser de extrema importância.

Os sistemas híbridos estudados, *TEOS-GPTMS/γ-APS e TEOS-GPTMS/DETA* têm demostrado que o uso de um aminosilano como agente de reticulação é mais promissor para o pré-tratamento de superfície do aço-carbono quando comparado com o uso de um agente amina (DETA), como pode ser verificado pelos ensaios eletroquímicos. As formulações empregadas são essencialmente baseadas em água e o processo é ambientalmente amigável.

Verificou-se que o pré-tratamento da superfície (polida ou não) de aço-carbono tem importância fundamental para favorecer o ancoramento do revestimento híbrido e melhorar a resistência à corrosão. Isso pode ser atribuído à formação de uma rede polimérica mais densa na superfície do aço carbono.

Referências bibliográficas

1- JOSÉ, N.M.; PRADO, L. A. S. De ALMEIDA. Materiais Híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Química Nova*, v. 28, n. 2, p.281-288, 2005.

2- ZHU, D., VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilypropyl]amine and vinyltriacetoxysilane, *Progress in Organic Coatings*, v.49, p.42-53, 2004.

3- MONTEMOR, M. F.; ROSQVIST, A.; FAGERHOLM, H.; FERREIRA, M.G.S. The early corrosion behaviour of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane, *Progress in Organic Coatings*, v.51, p.188-194, 2004.

4- SOUZA, M.E.P.; ARIZA E.; BALLESTER, M.; YOSHIDA, I. V. P.; ROCHA, L.A.; FREIRE, C.M.A. Characterization of organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe Steel, *Materials research*, v.9, p.59-64, 2006.

5- ZHU D.; VAN OOIJ, W. J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilypropyl]amine, *Electrochimica Acta*, v.49, p.1113-1125, 2004.

6- PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1991, 272p.

7- CASTELVETRO, V.; DE VITA, C. Nanostructured hybrid materials fom aqueous polymer dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 108-109, p.167-185, 2004.

8- AOKI, I.V. "O estado da arte no uso de organosilanos na proteção contra a corrosão de substratos metálicos", palestra proferida no *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat)*, de 15 a 19 de novembro de 2006 em Foz do Iguaçu.

9- MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; ZHELUDEVICH, M.; FERREIRA, M.G.S. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, v.57 p. 67-77, 2006.

10- TALLMAN, D.E.; GELLING, V.J.; BIERWAGEN, G.P.; KASTEN, L.S., BERG, J. Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection, *Surface and Coatings Technology*, v.140, p. 44-50, 2001.

11- VOEVODIN, N.N.; BALBYSHEV, V.N.; KHOBAIB, M.; DONLEY, M.S. Nanoestructured coatings approach for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, v.47, p. 416-423, 2003.

12- KHRAMOV, A.N.; BALBYSHEV, V.N.; VOEVODIN, N.N.; DONLEY, M.S. Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and amino-silanes, *Progress in Organic Coatings*, v. 47, p.207-213, 2003.

13- VREUGDENHIL, A.J.; BALBYSHEV, V.N.; DONLEY, M.S. Nanostructured Silicon Sol-Gel Surface Treatments for Al 2024-T3 Protection, *Journal of Coatings Technology*, v.73, n. 915, p.35-43, 2001.

Ilustrações e Tabelas

Tabela 1: Composição química do aço carbono estudado (% em massa). Fonte: CSN (2006)

C	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Al**	**Cr**	**Sn**	**Cu**
0,0026	0,1300	0,0750	0,0090	0,0070	0,0290	0,0120	0,0010	0,0110
N	**Nb**	**Ti**	**Ni**					
0,0033	0,0280	0,0390	0,0070					

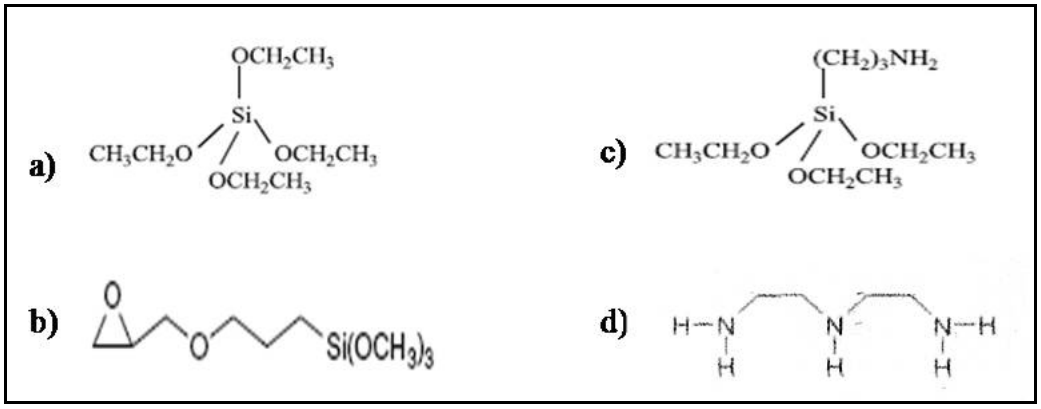

Figura 1- Estrutura químicas dos silanos empregados: (a) TEOS (tetraetoxissilano); (b) GPTMS (γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano); (c) γ-APS (γ-aminopropiltrimetoxisilano) e (d) DETA (dietilenotriamina).

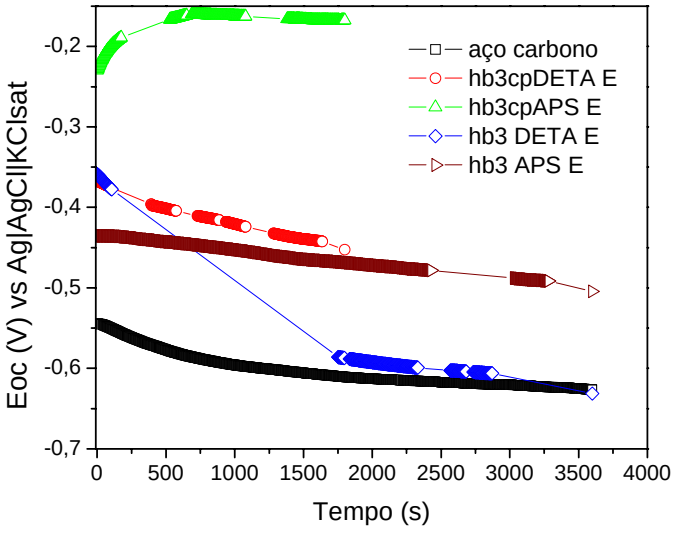

Figura 2- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com os híbridos com 72 h de hidrólise, curadas na estufa, em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Tabela 2: Valores de Potencial de Circuito Aberto (E_{OC}) em função do tempo e de resistência à polarização (Rp) para o aço carbono tratado com os híbridos, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0.1 mol L^{-1}.

Amostras *	E_{OC} vs Ag/AgCl / V	Rp / ohm.cm^2
Aço carbono puro	-0,634	1385
Hb1 A (γ-APS)	-0,611	1822
Hb1 E (γ-APS)	-0,588	1384
Hb2 A (γ-APS)	-0,698	1275
Hb2 E (γ-APS)	-0,683	1993
Hb3 A (γ-APS)	-0,629	1837
Hb3 E (γ-APS)	-0,614	2282
Hb3 A (DETA)	-0,636	1210
Hb3 E (DETA)	-0,597	1366
Hb3cp- γAPS E (3 camadas) **	-0,169	**
Hb3cp- DETA E (3 camadas)**	-0,651	**

*Hb1 (tempo de hidrólise: 24 h); Hb2 (tempo de hidrólise: 48 h); Hb3 (tempo de hidrólise: 72 h);
** tempo de estabilização foi de 30 min; valores de Rp não foram obtidos devido a diminuição do Eoc.

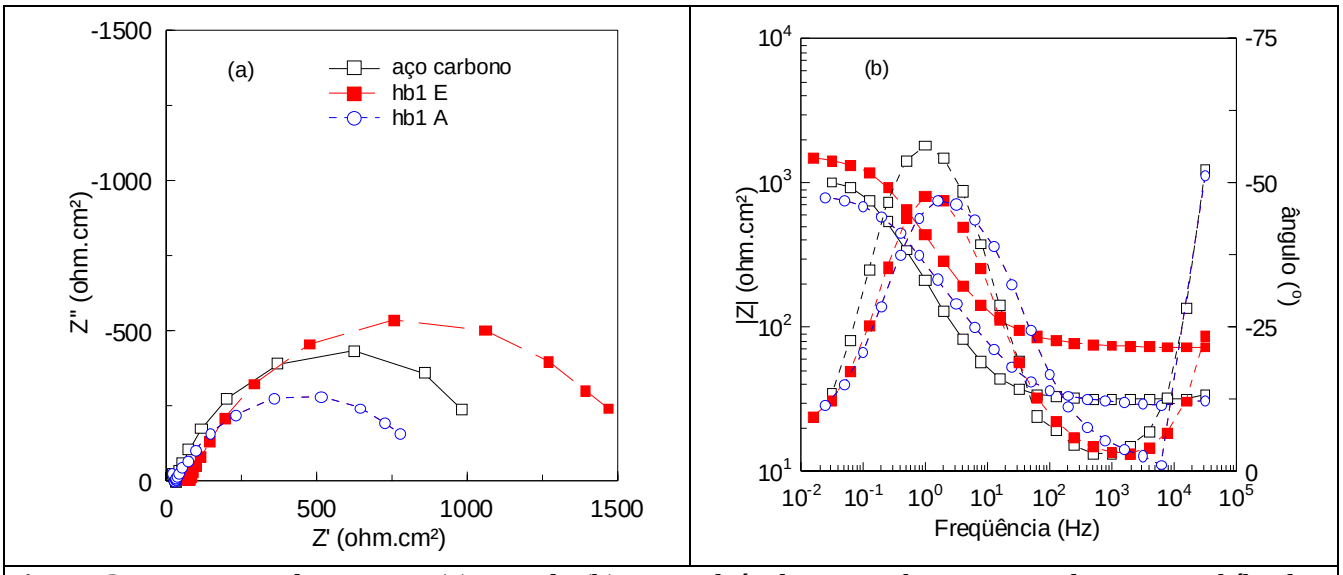

Figura 3–Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para cdp´s de aço carbono revestidos com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS em comparação com o aço carbono sem revestimento. Tempo de hidrólise de 24 hs. Ensaios obtidos após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 M.

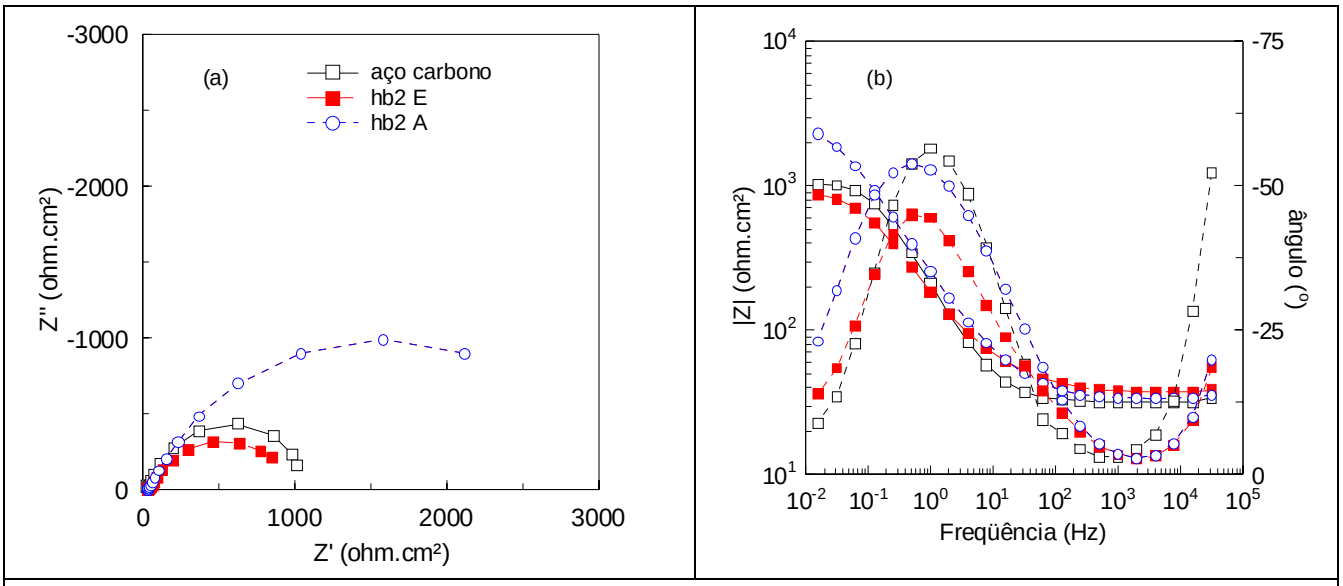

Figura 4- Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para cdp´s de aço carbono revestidos com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS em comparação com o aço carbono sem revestimento. Tempo de hidrólise de 48 hs. Ensaios obtidos após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 M.

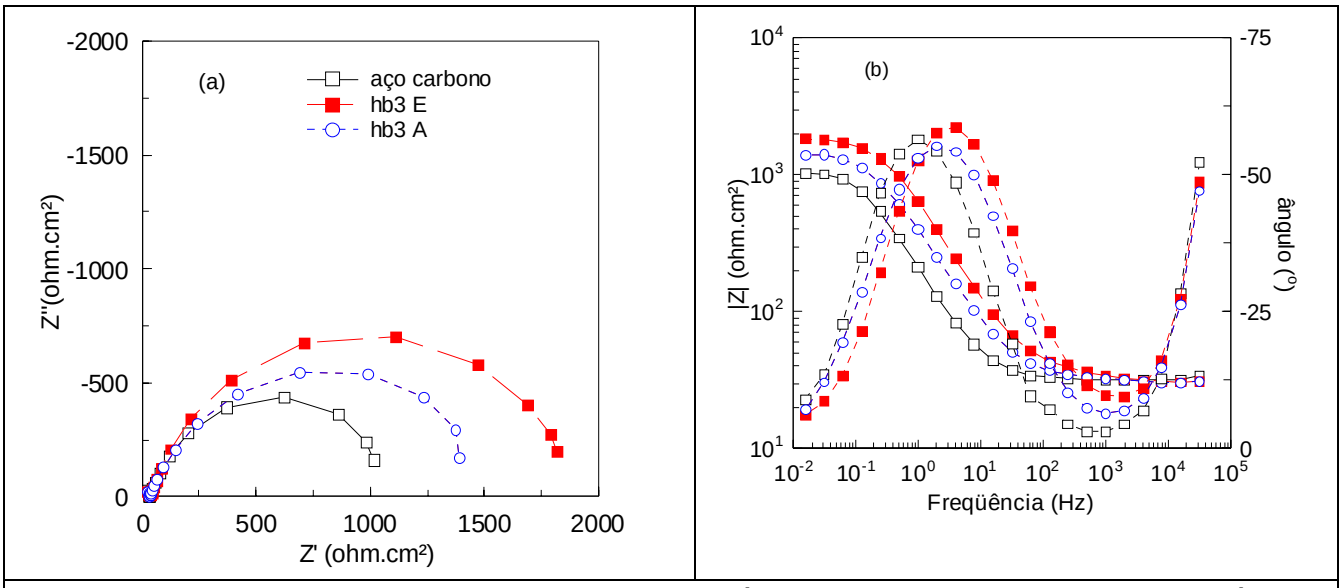

Figura 5- Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para cdp´s de aço carbono revestidos com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS em comparação com o aço carbono sem revestimento. Tempo de hidrólise de 72 hs. Ensaios obtidos após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 M.

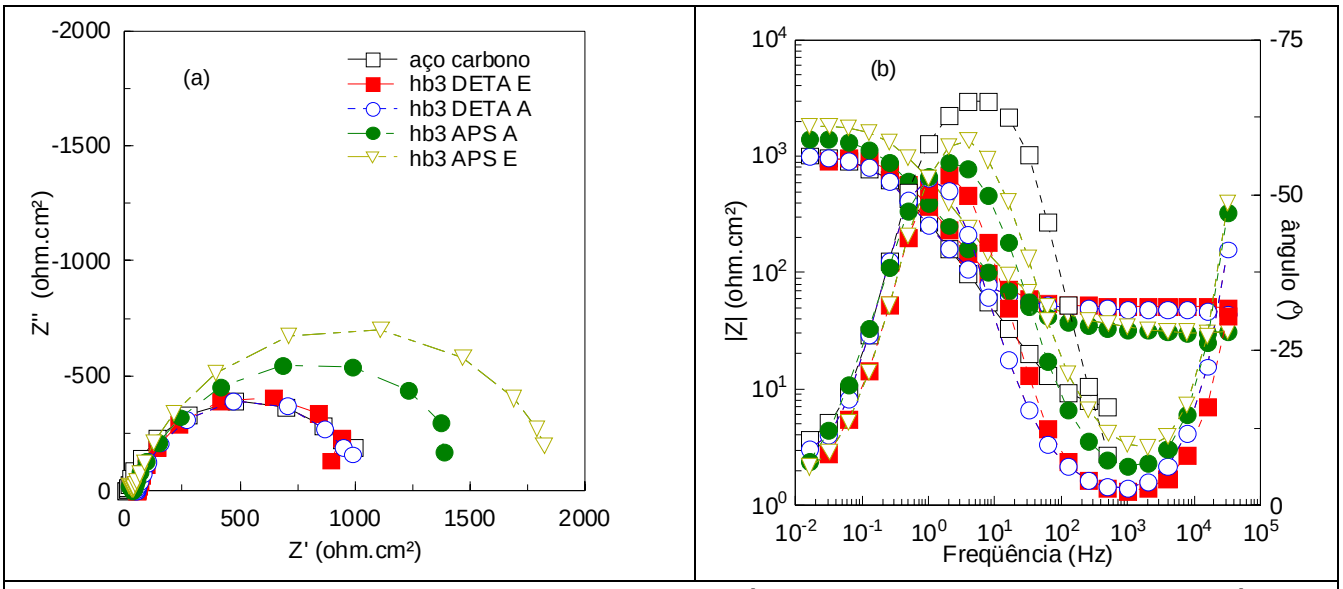

Figura 6 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para cdp´s de aço carbono revestidos com os híbridos TEOS-GPTMS/DETA em comparação com os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS. Tempo de hidrólise de 72 hs. Ensaios obtidos após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 M.

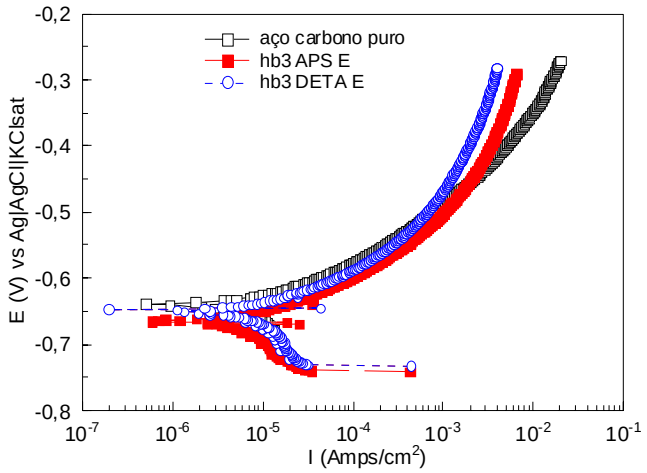

Figura 7 - Curvas de polarização do aço carbono revestido com os híbridos TEOS-GPTMS/DETA e TEOS-GPTMS/γ-APS obtidos após 72h de hidrólise, curados na estufa a 150 ^{o}C, em meio aerado e após 1h 20 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}, com velocidade de varredura vv = 0.5 mV s^{-1}.

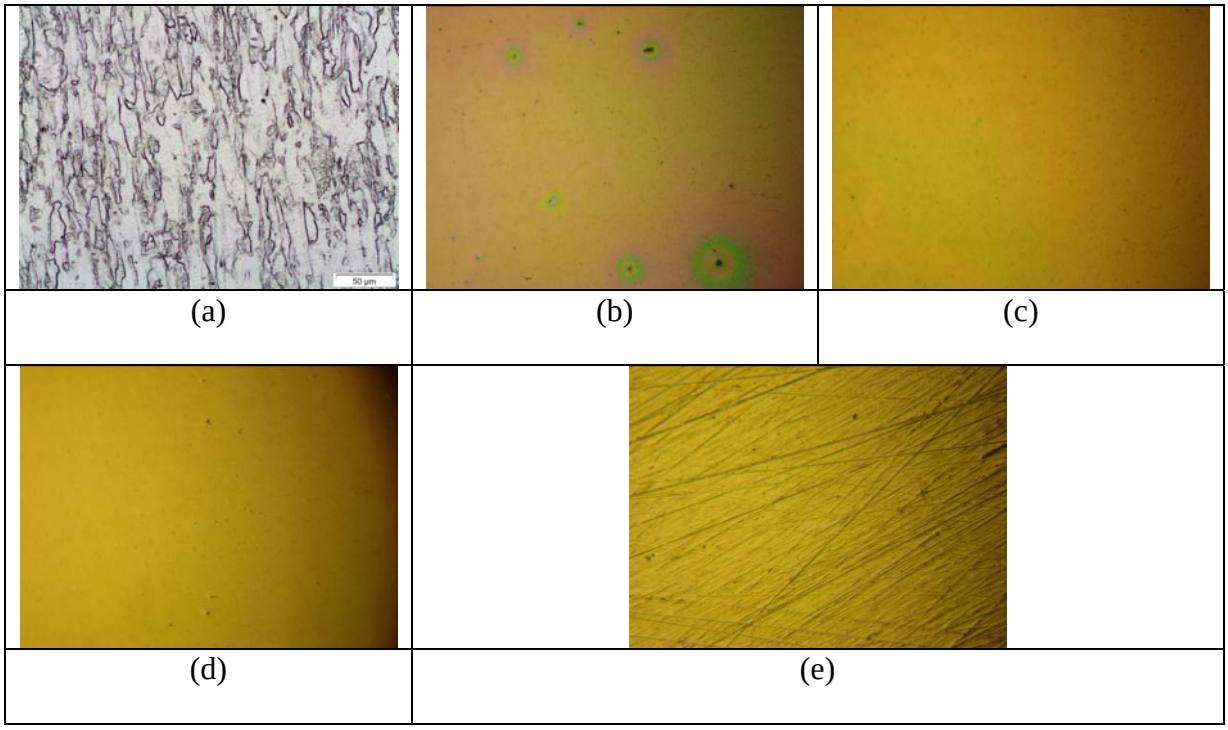

Figura 8 - Imagens de MO do aço carbono sem revestimento e atacada metalograficamente (a) e aço com revestimento híbrido TEOS-GPTMS/γ-APS aplicado por "*dip-coating*" no aço carbono com: (b) uma camada de filme, curada a 150°C por 10 min; (c) duas camadas, curadas a 150°C por 10 min; (d) três camadas, curadas a 150°C por 40 min e (e) aço revestido após imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

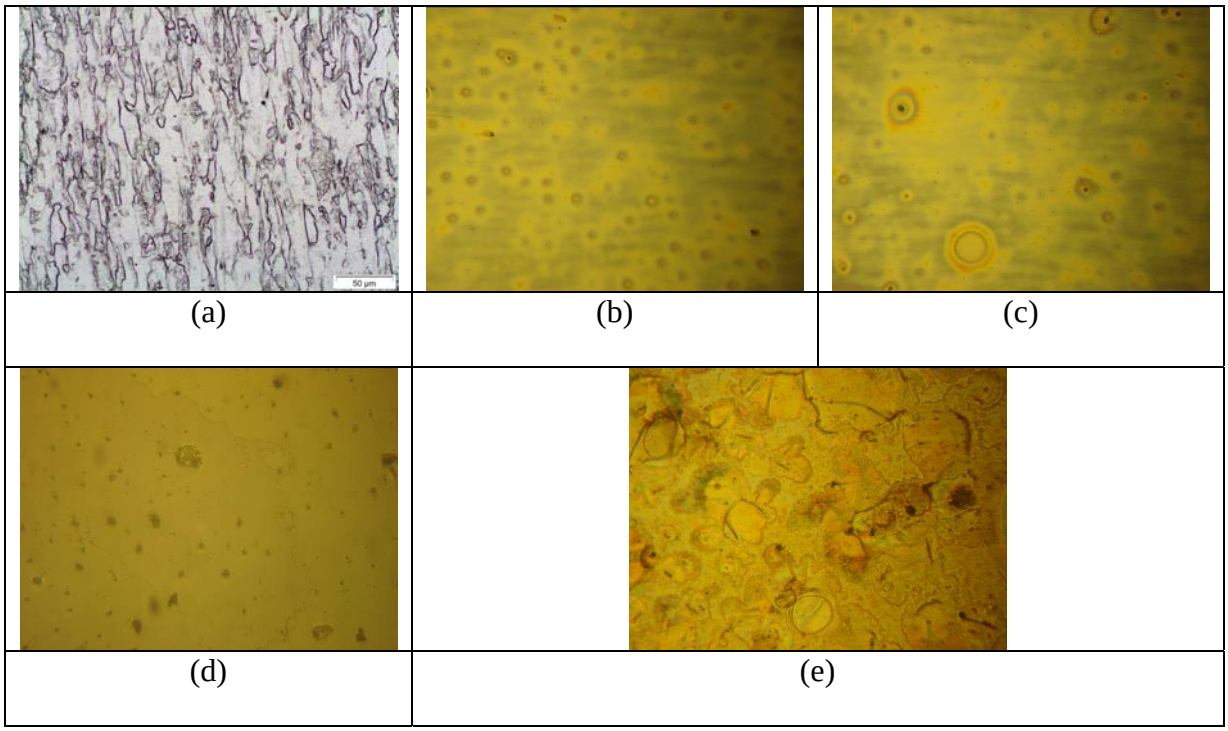

Figura 9- Imagens de MO do aço carbono sem revestimento e atacada metalograficamente (a) e revestimento híbrido TEOS-GPTMS/DETA aplicado por "*dip-coating*" no aço carbono com: (b) uma camada de filme, cura a 150°C por 10 min; (c) duas camadas, cura a 150°C por 10 min; (d) três camadas, cura a 150°C por 40 min e (e) aço revestido após imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

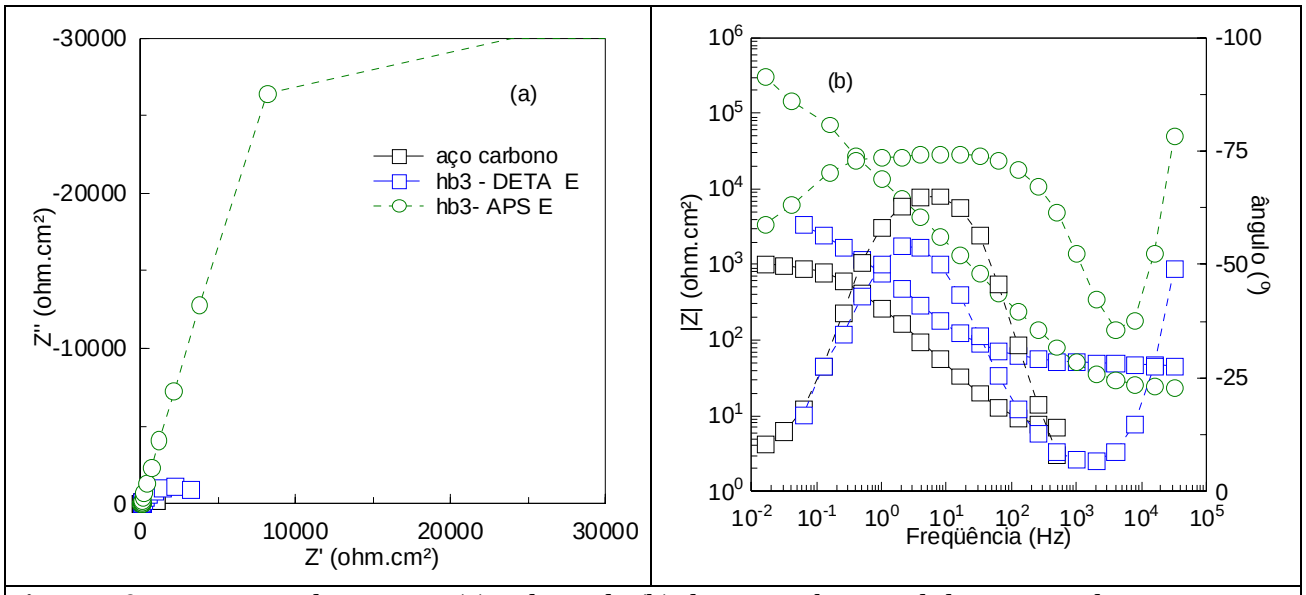

Figura 10- Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) do aço carbono polido e revestido com sistema de três camadas dos híbridos *TEOS-GPTMS/γ-APS* e *TEOS-GPTMS/DETA* obtidos após 30 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Essas amostras foram polidas.