

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Silanização de superfícies de alumínio contra a corrosão – um processo alternativo à cromatização hexavalente

Simone Fadanelli Giusti^a, Lisete Cristine Scienza^b

Abstract

Metal surface treatments against corrosion based on silanes has been considered as a promising alternative "environmentally friendly" to replace hexavalent chromate, known for its toxicity. Silanes are a large class of organic-inorganic hybrid materials, which provide water repellency, thermal and oxidative stability, good adhesion of organic coatings, ease of application and good barrier effect. These properties are considered important to provide corrosion protection of metal against the environment action. This work aimed at evaluating the use of triethoxyvinylsilane to provide corrosion protection of 5052 H34 aluminum alloy. The silanizing process was carried out by immersing aluminum panels in a water-alcohol solution containing silane. The corrosion performance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization curves in a solution of sodium chloride and by exposure to neutral salt spray. Although the electrochemical behavior of the silanized samples demonstrated that the increasing of cure time provides a greater inhibition of the anodic reactions, the triethoxyvinylsilane was not able to provide protection for long periods of time when exposed to salt spray.

Keywords: trietoxivinylsilane, aluminum, corrosion.

Resumo

Tratamentos de superfícies metálicas contra a corrosão à base de silanos têm sido considerados como uma promissora alternativa "ambientalmente amigável" na substituição à cromatização hexavalente, reconhecido pela sua toxicidade. Os silanos constituem uma grande classe de materiais híbridos orgânico-inorgânico, que apresentam repelência à água, estabilidade térmica e oxidativa, boa adesão de revestimentos orgânicos, facilidade de aplicação e bom efeito barreira, propriedades importantes quando se deseja proteger um metal da ação do meio. Este trabalho teve o objetivo avaliar a utilização do trietóxivinilsilano na proteção à corrosão da liga de alumínio 5052 H34. O processo de silanização foi realizado por imersão dos painéis em uma solução hidroalcoólica contendo silano. O desempenho à corrosão foi avaliado através de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas em solução de cloreto de sódio e por exposição à névoa salina neutra. Embora o comportamento eletroquímico das amostras silanizadas demonstrasse que o aumento do tempo de cura proporciona uma maior inibição das reações anódicas, o trietóxivinilsilano não foi capaz de conferir proteção por longos períodos de tempo sob exposição à névoa salina.

Palavras-chave: trietóxivinilsilano, alumínio, corrosão.

^a Engenheira Química, Universidade de Caxias do Sul

^b PhD, Professora, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade de caxias do Sul

Introdução

O sucesso no desenvolvimento de tratamentos que promovem efetiva proteção à corrosão de metais e ligas tem sido ainda um obstáculo, parcialmente devido a restrições impostas pelos órgãos de proteção ao meio ambiente quanto ao uso de produtos químicos tóxicos. Uma grande parte das indústrias automotiva e aeronáutica é dependente do alumínio e suas ligas, os quais necessitam ser protegidos contra a corrosão. Surpreendentemente, poucos são os revestimentos capazes de promover resistência à corrosão por longos períodos de tempo devido ao filme de óxido formado naturalmente na superfície do alumínio, o que torna difícil aderência de revestimentos e a adequada proteção por longos períodos.

Historicamente, o alumínio e suas ligas são protegidos primariamente por uma fina camada de 5 μm de revestimento de conversão com cromato ou *primers* cromatizados, os quais apresentam riscos à saúde e ao meio ambiente. Uma possível forma de eliminar os tratamentos à base de cromatos consiste no desenvolvimento de revestimentos ou pré-tratamentos isentos de cromo hexavalente. Várias tentativas têm sido feitas no desenvolvimento de sistemas de proteção à corrosão do alumínio capazes de substituir os tratamentos à base de cromo e que possibilitem boa adesão e efeito barreira ao revestimento final.

Vários pesquisadores (1-10) têm demonstrado que compostos de silício são considerados promissores na proteção à corrosão do alumínio e suas ligas. Silanos constituem uma grande classe de materiais híbridos orgânico-inorgânico, que apresentam repelência à água, além de apresentarem estabilidade térmica e oxidativa, propriedades importantes quando se deseja proteger uma superfície da ação do meio. Os silanos apresentam estrutura geral típica $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-X}$, onde RO é um grupo hidrolisável, como metoxi, etóxi, ou acetoxi, e X é um grupo organo-funcional, como amino, metacrilóxi, epóxi, etc. (11). A Figura 1 mostra a ligação do silano a um substrato metálico.

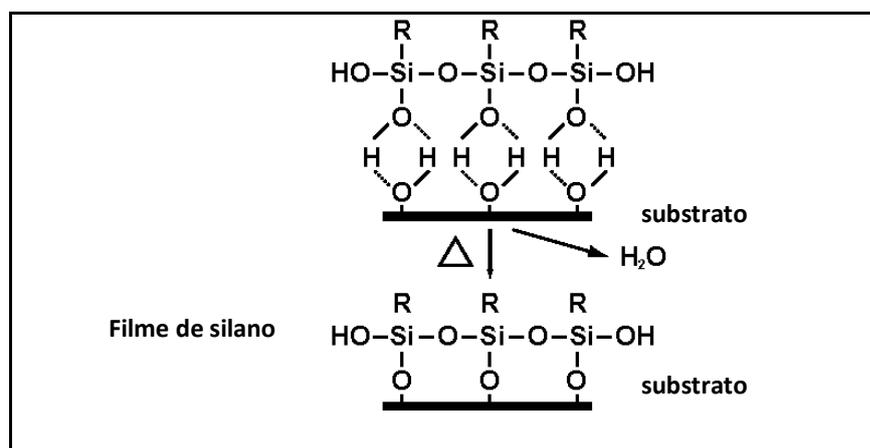


Figura 1 - Ligação do filme de silano com o substrato (11)

Dentro deste contexto, este trabalho visa avaliar o desempenho anticorrosivo da liga de alumínio 5052 H34, amplamente utilizada na indústria automotiva tratadas com trietóxivinilsilano, objetivando a substituição da cromatização hexavalente.

Metodologia

Painéis da liga de alumínio 5052 H34, com as dimensões de 100 mm x 22 mm x 1,3 mm, foram submetidos ao seguinte pré-tratamento: desengraxe em solvente orgânico (acetona) em banho ultrassônico, secagem com ar quente, desengraxe alcalino, lavagem com água deionizada e secagem com ar quente. Os painéis de alumínio sem tratamento e cromatizados em solução de cromo hexavalente por 2 min foram fornecidos pela empresa Marcopolo S.A.

O processo de silanização foi realizado por imersão (*dip-coating method*) dos painéis em uma solução hidro-alcoólica nas seguintes proporções: 47,5 % (v/v) etanol, 47,5 % (v/v) água deionizada e 5 % (v/v) viniltrióxissilano (Merck). A adição do silano foi feita lentamente na mistura água-etanol, sendo o pH ajustado com ácido acético para 4,5. Após, a solução permaneceu sob agitação por 60 min para que ocorresse a hidrólise do silano, permanecendo em repouso por 48 h antes da sua utilização.

A imersão na solução de silano foi conduzida à temperatura ambiente por alguns minutos. Após a remoção da solução, os painéis foram submetidos à cura em estufa à 180 °C, em diferentes tempos.

O desempenho à corrosão dos painéis de alumínio foi avaliado por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas em uma solução 0,1 mol/L de NaCl, utilizando uma célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos: eletrodo de trabalho (alumínio), eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl (ECS) e contraeletrodo de platina; e um potenciostato/galvanostato 362 da EG&G, aplicando potenciais na direção anódica com varredura de 2 mV/s; e ensaio de exposição à névoa salina, realizado conforme a norma ASTM B117-2009 (12), empregando uma câmara da Bass Equipamentos modelo USX-6000.

Resultados e discussão

Logo após o processo de silanização (imersão e cura) as amostras apresentaram uma superfície fosca, com tênue tonalidade furtacor conforme a incidência de luz. O aspecto da superfície do alumínio sem tratamento e após os processos de silanização e cromatização é mostrado na Figura 2.



Figura 2. (a) Aspecto da superfície da liga de alumínio 5052 (a) sem tratamento (b) após o processo de silanização e (c) após a cromatização hexavalente.

A Figura 3-a apresenta as curvas de polarização obtidas para as amostras silanizadas durante 7,5 min e submetidas à cura em estufa em diferentes tempos. O deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres, bem como a redução dos valores de densidade de corrente (catódica e anódica) observados indicam uma maior proteção é obtida quando o tempo de estufa é aumentado. O impedimento das reações anódicas é evidente, indicando resistência ao ataque da solução salina em uma grande faixa de potenciais. Na Figura 3-b, observa-se o enobrecimento do eletrodo de alumínio, proporcionado pela cromatização. Comparando os dois gráficos, constata-se que o tratamento com silanos é capaz de proporcionar proteção equivalente ao tratamento com cromato, quando consideramos curtos períodos de tempo.

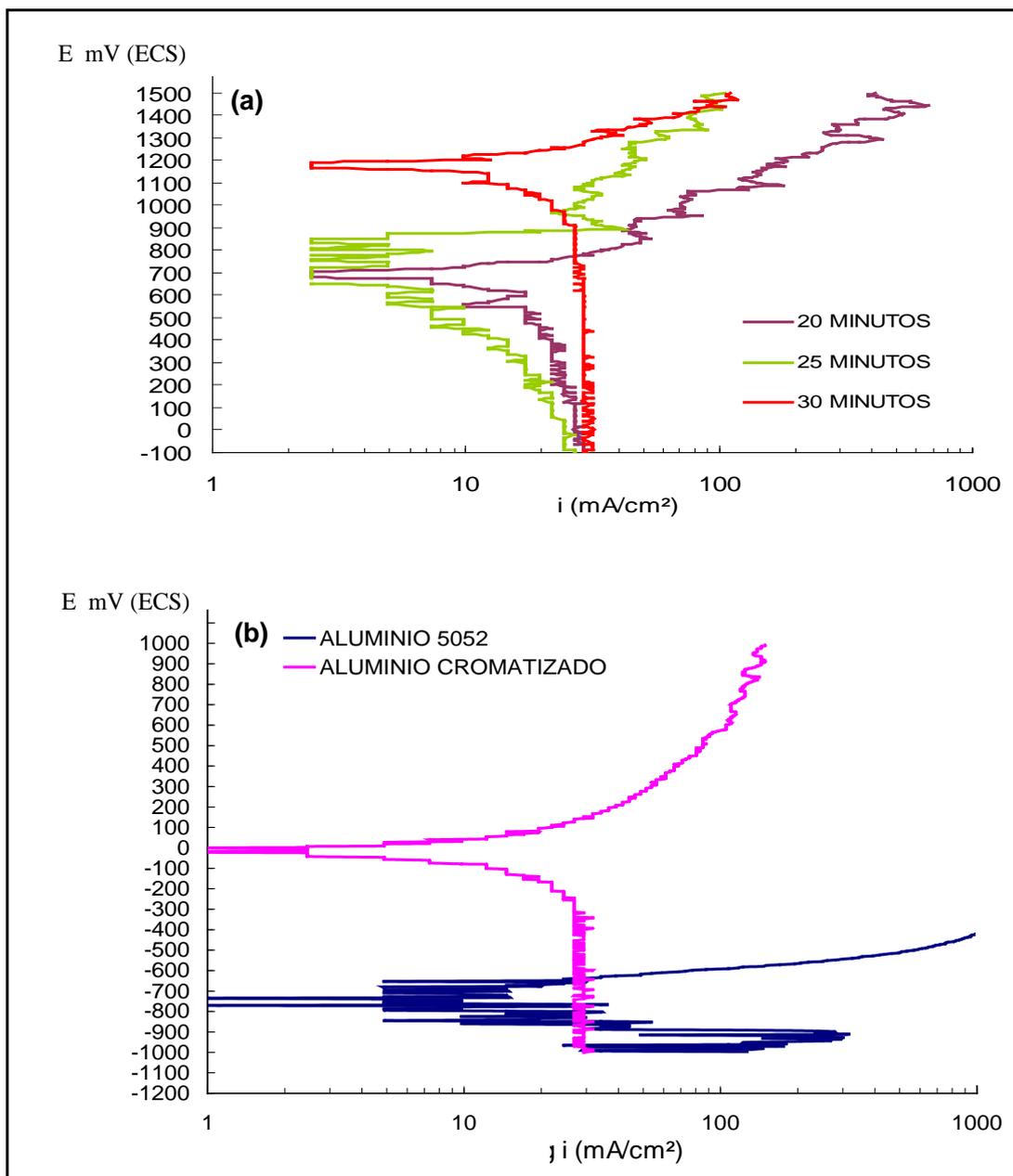


Figura 3. Curvas de polarização anódicas para (a) o alumínio silanizado com imersão durante 7,5 min e cura a 180 °C em diferentes tempos de cura e (b) alumínio sem tratamento e alumínio cromatizado, em solução 0,1 mol/L de NaCl.

Painéis de alumínio não tratado, silanizados e cromatizados foram submetidas ao ensaio de névoa salina, cujos resultados após 216 h de exposição são mostrados na Figura 4. Observam-se superfícies levemente esbranquiçadas com pequenas manchas escuras principalmente nas bordas. A oxidação do alumínio silanizado ocorreu de forma branda comparado ao alumínio sem tratamento. Contudo, estes resultados são inferiores ao alumínio tratado com cromo hexavalente, o qual apresentou apenas uma descoloração na superfície em relação ao seu aspecto inicial (Figura 2-c). Assim, embora a formação dos produtos de corrosão formados tenha sido menos intensa que no alumínio não tratado, o tratamento com viniltrietóxisilano demonstrou ser ineficaz para proteção do alumínio sem pintura em longos períodos de exposição à atmosfera salina.

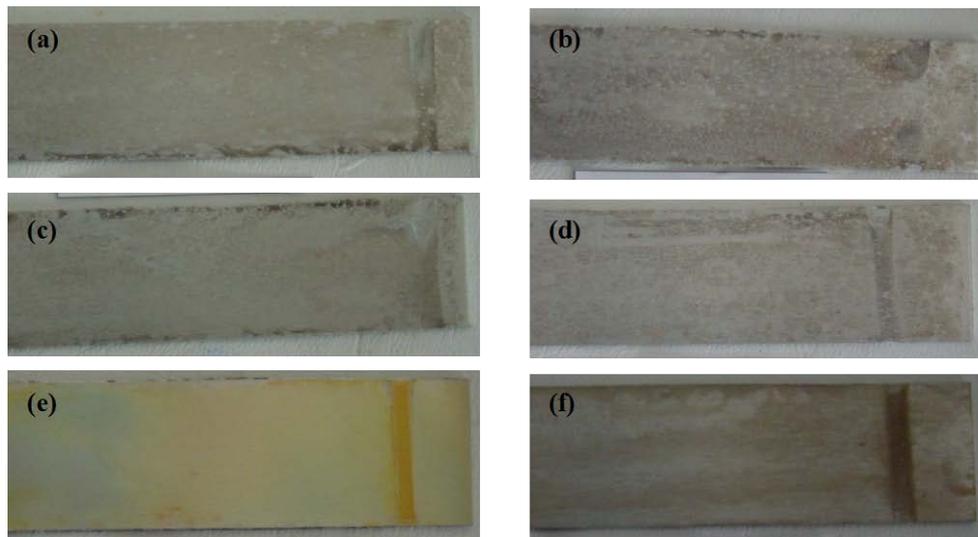


Figura 4. Aspecto dos painéis após 216 h de exposição à névoa salina: (a) silanização com imersão por 2 min e cura durante 10 min; (b) silanização com imersão por 2 min e cura durante 30 min; (c) silanização com imersão por 2 min e cura durante 60 min; (d) alumínio com dupla silanização com imersão por 2 min e cura em 10 min, (e) alumínio cromatizado e (f) alumínio sem tratamento.

O processo de silanização retardou o aparecimento de produtos de corrosão na superfície de alumínio, que ocorreu após 48 h de exposição. Sem tratamento, produtos de oxidação (branco e marrom) foram observados já em 24 h de exposição. A utilização de dupla camada de silano retardou ainda mais o surgimento de produtos de corrosão ao longo da superfície, o que ocorreu em 216 h de exposição, porém de forma acentuada (Figura 4-d). A repelência à água das amostras silanizadas pode ter contribuído para retardar a corrosão do metal, porém, com a exposição continuada da névoa salina condensante na superfície pode ter ocasionado a lixiviação de parte da camada de silano, reduzindo seu efeito protetor. Uma maior resistência foi claramente verificada quando se obtém uma dupla camada de silano.

Conclusões

O comportamento eletroquímico da liga de alumínio 5052 H34 silanizada em solução contendo NaCl demonstrou que o aumento do tempo de cura proporciona uma maior passivação da superfície, elevando o potencial de corrosão e reduzindo as dos valores de

corrente mesmo em potenciais elevados. A performance nesta solução, considerando o tempo de cura de 30 min, foi mais efetiva que a obtida com a superfície tratada com cromo hexavalente.

Sob exposição à atmosfera salina, o tratamento com o viniltriétoxissilano não foi capaz de providenciar proteção, evidenciando significativo ataque na superfície, independente do tempo de cura considerado. Isto indica que o tipo de silano e o método de silanização da superfície não foram satisfatórios em promover proteção por longo período, o que pode comprometer o seu uso quando utilizado sem revestimento adicional (pintura, por exemplo). Para melhorar as técnicas de preparação em superfícies de alumínio, indica-se o uso de bis-silanos, como o BTSE (bis-1,2-triétoxissililetano), a utilização de bicamadas (*two step method*) de um silano apropriado para a proteção à corrosão de ligas de alumínio, como o γ -aminopropilétoxissilano, bem a incorporação de nanopartículas ou sais de terras raras, tais como sais de cério e lantânio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul e a empresa Marcopolo S.A. pelo apoio dado a esta pesquisa.

Referências bibliográficas

- (1) BAJAT, J.B., MILOSEV, I., JOVANOVIĆ, Z., STANKOVIĆ, V. B. M-. Studies on adhesion characteristics and corrosion behavior of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium. **Applied Surface Science**, Utrecht, v. 256, p. 3508-3517, 2010.
- (2) BAJAT, J.B.; MILOSEV, I.; JOVANOVIĆ, Z.; HEINEMANN, R. M. J-; DIMITRIJEV, M., STANKOVIĆ, V. B. M-. Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 52, p. 1060-1069, 2010.
- (3) CHEN A.M-; XIE, X.; ZHANG, X.M. Interactions of BTESPT silane and maleic anhydride grafted polypropylene with epoxy and application to improve adhesive durability between epoxy and aluminium sheet. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 40-51, 2009.
- (4) HU, M.J-., LIU, L., ZHANG, Q.J-., CAO, N.C-. Electrodeposition of silane films on aluminium alloys for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 265-271, 2007.
- (5) PALANIVEL, V., HUANG, Y., VAN OOIJ, W. J. V. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 153-168, 2005.
- (6) PALOMINO L.E.; ZOLTÁN PÁSZTI, Z.; AOKI I.; MELO H.G. Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests. **Materials Research**, São Carlos. v. 10, n. 4, p. 399-406, 2007.
- (7) TEO, M., KIM, J., WONG, P.C., WONG, K.C., MITCHELL. K.A.R. Investigations of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product Laboratory pre-treatment times **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1, jan., 340-348, 2004.

-
- (8) ZHU, D., VAN OOIJ, W. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodiumchloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, p. 2177–2197, 2003.
 - (9) ZHU, D. **Corrosion protection of metals by silane surface treatment**, 2005, 290 p. Tese de PhD (Doutorado) - Department of Materials Science and Engineering. Universidade de Cincinnati, Cincinnati, 2005.
 - (10) JOVANOVI, Z.; BAJAT, J.B.; JAN, R.M.; HEINEMANN, M.; DIMITRIJEVI, M.; MISKOVI, V.B. Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 393–399, 2009.
 - (11) DOW CORNING. **Um Guia da Dow Corning para Soluções em Silanos**, 32 p.
 - (12) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM B 117**: Standard Practice for Operating Salt Spray. Nova Iorque, 2009.