

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Influência da adição de óleo de soja epoxidado em à base de GPTMS para proteção contra a corrosão da liga de alumínio 7075

Letícia Caio^a, Lílian Vanessa Rossa Beltrami^b, Célia de Fraga Malfatti^c,
Sandra Raquel Kunst^d, Eliena Jonko Birriel^e

Abstract

Aluminum alloy 7075 is one of the most important in engineering and has been widely used in the aeronautical sector. An environmentally friendly, effective and safe alternative for the protection of steel structures against corrosion action, are the organic-inorganic hybrid films silanes base. The addition of plasticizers, such as epoxidized soybean oil (OSE), aims to improve the performance of the films based in silanes. In this context, the aim of this study was to evaluate the effect of adding OSE on the behavior of the hybrid films glycidoxypopyltrimethoxysilane base (GPTMS) to serve as anchoring system for subsequent application of organic coatings (ink). The films were prepared by the sol-gel process OSE with different concentrations (0.5, 1 and 2%) and applied on the substrate to wetting by vertical dipping method (dip coating). The results showed that the films were visually OSE with GPTMS well adhered to the metal substrate, and decreases the corrosion current in electrochemical assays. The tested concentrations, GPTMS film with 0.5% of OSE showed better anti-corrosion performance. Thus, the films with OSE tested proved to be an efficient alternative for corrosion protection of aluminum alloy 7075.

Keywords: hybrid films, plasticizers, aluminum alloy, epoxidized soybean oil, corrosion.

Resumo

A liga de alumínio 7075 é uma das mais importantes para engenharia e tem sido amplamente utilizada no setor aeronáutico. Uma alternativa ecológica, eficaz e segura para a proteção de estruturas metálicas contra a ação da corrosão, são os filmes híbridos orgânico-inorgânicos a base de silanos. A adição de plastificantes, como por exemplo, o óleo de soja epoxidado (OSE), visa melhorar o desempenho dos filmes a base de silano. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de OSE no comportamento dos filmes híbridos a base de glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) para servir como sistema de ancoragem para posterior aplicação de revestimentos orgânicos (tintas). Os filmes foram preparados pelo processo sol-gel com diferentes concentrações de OSE (0.5, 1 e 2%) e aplicados sobre o substrato com o método de molhamento por imersão vertical (*dip coating*). Os resultados mostraram que os filmes de GPTMS com OSE ficaram visualmente aderidos ao substrato metálico, além de diminuir a corrente nos ensaios eletroquímicos. Das concentrações testadas, o filme de GPTMS com 0.5%

^a Estudante – Universidade de Caxias do Sul

^b Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^c Doutora, Engenheira Metalúrgica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Doutora, Engenheira Química - Universidade de Caxias do Sul

^e Doutora, Engenheira Química - Universidade de Caxias do Sul

de OSE apresentou melhor desempenho anticorrosivo. Logo, os filmes com OSE testados mostraram-se uma eficiente alternativa como pré-tratamento na proteção à corrosão da liga de alumínio 7075.

Palavras-chaves: filmes híbridos, plastificante, liga de alumínio, óleo de soja epoxidado, corrosão.

Introdução

A escolha do alumínio como matéria prima de produtos e equipamentos tem sido amplamente empregada, em razão de que o alumínio tem como atrativo maior a facilidade de obtenção de matéria prima, menor densidade, permitir maior gama de acabamentos, maior maleabilidade em relação a outros metais, autoproteção, leveza, força, flexibilidade e durabilidade, além de ser 100% reciclável (1). Porém, mesmo possuindo uma barreira auto protetiva, o alumínio também é suscetível à ação da corrosão em meios agressivos.

Conforme Dursun et.al (2), as ligas de alumínio têm sido o principal material para as peças estruturais de aeronaves por causa de seu desempenho, métodos de projeto bem estabelecidos, fabricação e técnicas de inspeção confiáveis. O alumínio apresenta ainda, um custo relativamente baixo, é um metal leve e pode ser facilmente encontrado, o que resulta em menores custos de fabrico e de manutenção.

O processo sol-gel representa uma opção eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável para a preparação de filmes sobre substratos metálicos, sendo um procedimento simples e de aplicação fácil e adaptável a vários setores da indústria (3).

Em geral, os filmes híbridos desenvolvidos pelo processo sol-gel proporcionam excelente resistência à corrosão em substratos metálicos devido as suas propriedades de barreira, forte adesão, inércia química, versatilidade de formulação e facilidade de aplicação em temperatura ambiente (4). Entretanto, algumas vezes, os filmes híbridos podem apresentar-se mais rígidos e quebradiços, o que provoca o aparecimento de fissuras e falhas. Estes defeitos minimizam o efeito barreira do filme, permitindo, assim, a ação do meio corrosivo diretamente sobre o substrato metálico.

Desta forma, a fim de conferir maior flexibilidade ao filme híbrido, pode-se incorporar à sua formulação agentes plastificantes, obtendo assim, revestimentos sem fissuras e que possam sofrer deformação mecânica sem romper (5).

Neste estudo, filmes híbridos obtidos a partir do processo sol-gel foram aplicados em chapas da liga de alumínio 7075 pelo método dip-coating. As propriedades do filme híbrido, constituído pelo precursor alcoóxido 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), foram avaliadas considerando-se a adição de diferentes concentrações (0, 0.5, 1, 2 %m/m) do plastificante OSE, visando uma posterior aplicação de um revestimento orgânico (tinta).

Metodologia

Materiais

No presente trabalho, utilizou-se o precursor alcoóxido GPTMS, da marca Sigma-Aldrich, com pureza superior a 98%. O plastificante utilizado, OSE, produto Soyflex, cedido pela empresa BBC. O catalisador empregado foi a poliamina cicloalifática da marca Aradur. O substrato utilizado foi a liga de alumínio 7075, com composição de (1,2-2,0)% Cu, (2,1-2,9)% Mg, (0,18-0,28)% Cr, (5,1-6,1)% Zn, 0,4% Si, 0,5% Fe, 0,3% Mn, 0,2% Ti e o restante de alumínio.

Preparação da superfície

Na realização deste trabalho foram utilizados corpos de prova de alumínio AA7075 – T6, previamente limpas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxadas com detergente neutro (pH=7) à 70°C, por imersão durante 15 minutos. Em seguida foram lavadas com água deionizada e, depois de secas, foram novamente limpos com acetona e secos com ar quente.

Para a elaboração dos filmes híbridos, as reações de hidrólise do precursor silano 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) foram conduzidas em soluções de 5% GPTMS + 20% álcool + 73% água e 2% catalisador poliamina cicloalifática. Acrescentou-se diferentes concentrações (0, 0,5, 1 e 2% m/m) de óleo de soja epoxidado (OSE), a fim de avaliar a ação deste plastificante sobre as propriedades morfológicas e eletroquímicas do filme híbrido estudado. O pH do sol foi de 8,0. O catalisador foi adicionado nas proporções mássicas, considerando-se a massa total de GPTMS mais OSE.

Elaboração dos filmes híbridos

A aplicação dos filmes híbridos sobre o substrato foi realizada pelo processo de *dip coating*, com velocidade de entrada e retirada de 10° mm.min⁻¹ e tempo de permanência do substrato no sol de 1 minuto. As amostras com filmes híbridos foram curadas por tratamento térmico à 120°C por 1 hora. A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho e as etapas de preparação do sol e de aplicação dos revestimentos estão ilustradas na Figura 1.

Tabela 1– Nomenclatura adotada para descrever as amostras

<i>Influência da concentração de catalisador</i>	
Amostra	Descrição
Al/Si/OSE-2/Cat-0	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 2% e sem a adição do catalisador amínico
Al/Si/OSE-2/Cat-1	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 2% e com adição de 1% de catalisador amínico
Al/Si/OSE-2/Cat-5	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 2% e com adição de 5% de catalisador amínico
Al/Si/OSE-2/Cat-10	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 2% e com adição de 10% de catalisador amínico
Al/OSE	Alumínio revestido apenas com OSE sem adição de catalisador amínico
Al/OSE/Cat-1	Alumínio revestido apenas com OSE com adição de 1% de catalisador amínico
<i>Influência da concentração de OSE</i>	

Amostra	Descrição
Al	Alumínio puro sem revestimento
Al/Si	Alumínio revestido filme híbrido sem a adição de OSE
Al/Si/OSE-0.5/Cat-1	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 0.5% e com adição de 1% de catalisador amínico
Al/Si/OSE-1/Cat-1	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 1% e com adição de 1% de catalisador amínico
Al/Si/OSE-2/Cat-1	Alumínio revestido filme híbrido com a adição de OSE na concentração de 2% e com adição de 1% de catalisador amínico



Figura 1- Esquema ilustrativo dos parâmetros experimentais utilizados na síntese dos filmes e das etapas do processo de *dip coating*

Caracterização

Os ensaios de TGA foram realizados com o instrumento TGA-50 Shimadzu ao longo de um intervalo de temperatura de 23°C a 700°C e com uma velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar.

Para a avaliação da morfologia dos filmes utilizou-se a técnica de Field Emission Scanning Electron Microscopy (MEV-FEG), equipamento Tescan, modelo Mira3. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial inicial e após o ensaio de impedância eletroquímica.

O mapeamento elementar dos filmes foi realizado por Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), utilizando-se um equipamento marca Oxford Instruments, modelo X-Maxd acoplado ao MEV-FEG.

A microrugosidade da superfície foi avaliada em um perfilômetro de contato da marca Mitutoyo, modelo SurfTest SJ-301.

O ângulo de contato foi medido pelo método da gota sésil no Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul, com auxílio de um programa de análise de imagens SurfTens 3.0. Além das amostras com filmes silano, para as

amostras sem silano (Al/OSE/Cat e Al/OSE) o óleo foi aplicado diretamente sobre a substrato de alumínio e curado em estufa nas mesmas condições dos filmes.

A adesão do filme sobre o substrato de alumínio foi avaliada utilizando a fita *cross hatch* conforme a norma ASTM D3359-95 para testes de adesão.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potencistato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 30 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente com eletrólito de NaCl 3,5% e área da amostra correspondente a 1 cm².

O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes de cada ensaio, sendo que as amostras foram previamente submersas em solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% 24 horas antes do ensaio. Nas curvas de polarização potenciodinâmicas o intervalo de varredura foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Os dados obtidos nas curvas de polarização foram tratados com o software Nova 1.8® para a obtenção do potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência de polarização (extrapolação das retas de Tafel). As taxas de corrosão foram calculadas a partir das correntes de corrosão.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto, após 1 hora de imersão, aplicando-se um sinal senoidal de 20 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz.

Resultados e discussão

Avaliação da influência do catalisador nas propriedades eletroquímicas do filme híbrido

Nesta etapa do trabalho avaliou-se a influência da concentração do catalisador amínico nas propriedades eletroquímicas dos filmes. Para fins comparativos, os filmes testados nesta etapa contém a concentração de 2% m/m de OSE em suas formulações (Tabela 1).

Caracterização eletroquímica

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização das amostras com filmes contendo diferentes concentrações de catalisador amínico. Observa-se que a amostra sem catalisador amínico (Al/Si/OSE-2/Cat-0) apresentou um aumento no valor na densidade de corrente de corrosão, quando comparada a amostra de alumínio sem filme (Al) o que era esperado.

A amostra com a menor concentração de catalisador amínico (Al/Si/OSE-2/Cat-1) apresentou o melhor desempenho eletroquímico, considerando-se o aumento do potencial de corrosão, quando comparada as demais amostras. A amostra Al/Si/OSE-2/Cat-10 apresentou um aumento significativo no potencial de corrosão, contudo, paralelamente, apresentou um aumento na corrente de corrosão.

Estes resultados indicam que para promover uma interação eficaz entre o OSE e o GPTMS deve-se utilizar uma baixa concentração de catalisador amínico, uma vez que, com o aumento da concentração, observou-se uma redução no desempenho eletroquímico dos filmes.

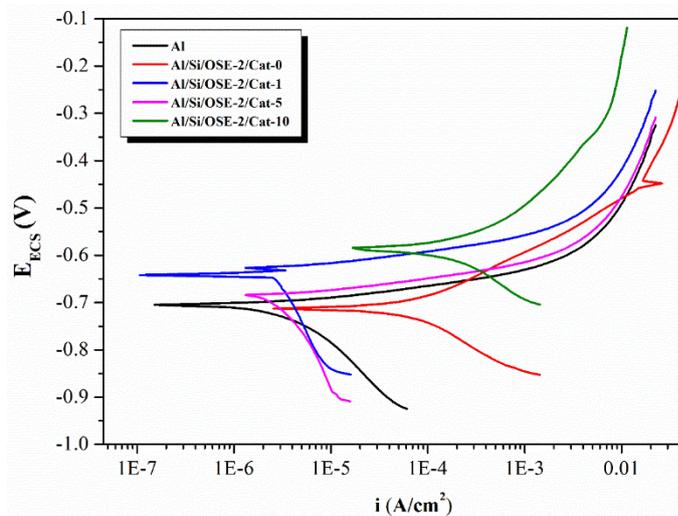


Figura 2 - Curvas de polarização para filmes com diferentes concentrações de catalisador amínico

Avaliação da concentração de OSE nas propriedades dos filmes híbridos

Nesta etapa do trabalho avaliou-se a influência da concentração de OSE nas propriedades térmicas, morfológicas e eletroquímicas. Com base nos resultados anteriormente apresentados, nesta próxima etapa do estudo, os filmes com OSE contém 1% de catalisador amínico em suas composições (Tabela 1).

Caracterização térmica

A Figura 3 apresenta os termogramas (TGA) dos filmes com diferentes concentrações de OSE.

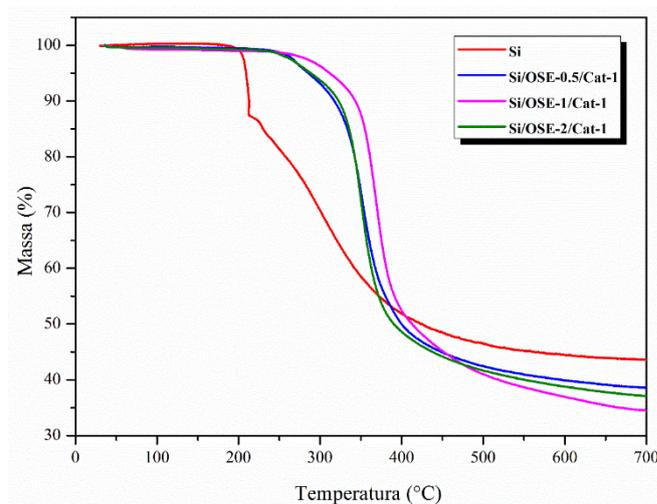


Figura 3 – Curvas de TGA para todos os filmes híbridos estudados

Para todas as amostras observou-se apenas um estágio de degradação. É possível notar um deslocamento na temperatura inicial de degradação para valores mais elevados nos filmes híbridos com adição do plastificante OSE em comparação com o filme sem óleo (Si), indicando um aumento na estabilidade térmica.

No entanto, não se observam diferenças significativas nas temperaturas iniciais de degradação térmica das amostras com óleo, dado que, as amostras Si/OSE-0.5/Cat-1, Si/OSE-1/Cat-1 e Si/OSE-2/Cat-1 apresentam o início do estágio de degradação em torno de 250 °C e encerram entre 460 a 500 °C. Já a amostra sem adição de óleo (Si) inicia a degradação térmica em aproximadamente 192 °C e termina em 510 °C, sugerindo que a adição de OSE, influencia a estabilidade térmica dos filmes.

O processo de cura realizado foi eficaz uma vez que não se observa perda de massa antes dos 100°C, apontando que todos os solventes (água e álcool) foram eliminados durante o processo de cura.

Logo, considera-se que os filmes híbridos com adição de OSE podem ser empregados em várias áreas, mesmo que em condições de altas temperaturas (até 250 °C), sem prejudicar a integridade dos filmes.

Caracterização morfológica

As micrografias obtidas por MEV-FEG para as amostras dos filmes com diferentes concentrações de OSE são apresentadas na Figura 4. Observa-se que a amostra Al apresenta uma superfície irregular e heterogênea, característica do substrato de alumínio. A amostra Al/Si, revestida com o filme silano sem OSE, apresentou uma diminuição das irregularidades da superfície quando comparada a amostra Al.

A amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 apresentou-se com um melhor recobrimento superficial, minimizando as irregularidades, cobrindo de forma integral e homogênea toda a superfície. Com o aumento da concentração de OSE no filme, observou-se uma baixa interação dos filmes com a superfície do alumínio. Com isso, nota-se que para as amostras Al/Si/OSE-1/Cat-1 e Al/Si/OSE-2/Cat-1 o filmes apresentou-se heterogêneo e irregular, o que permite observar uma superfície muito semelhante à do alumínio puro.

Perante estes resultados de MEV-FEG nota-se que o filme silano com menor concentração de OSE apresentou um melhor resultado, quando comparado às demais amostras, devido a formação de uma camada mais uniforme e com menos irregularidades.

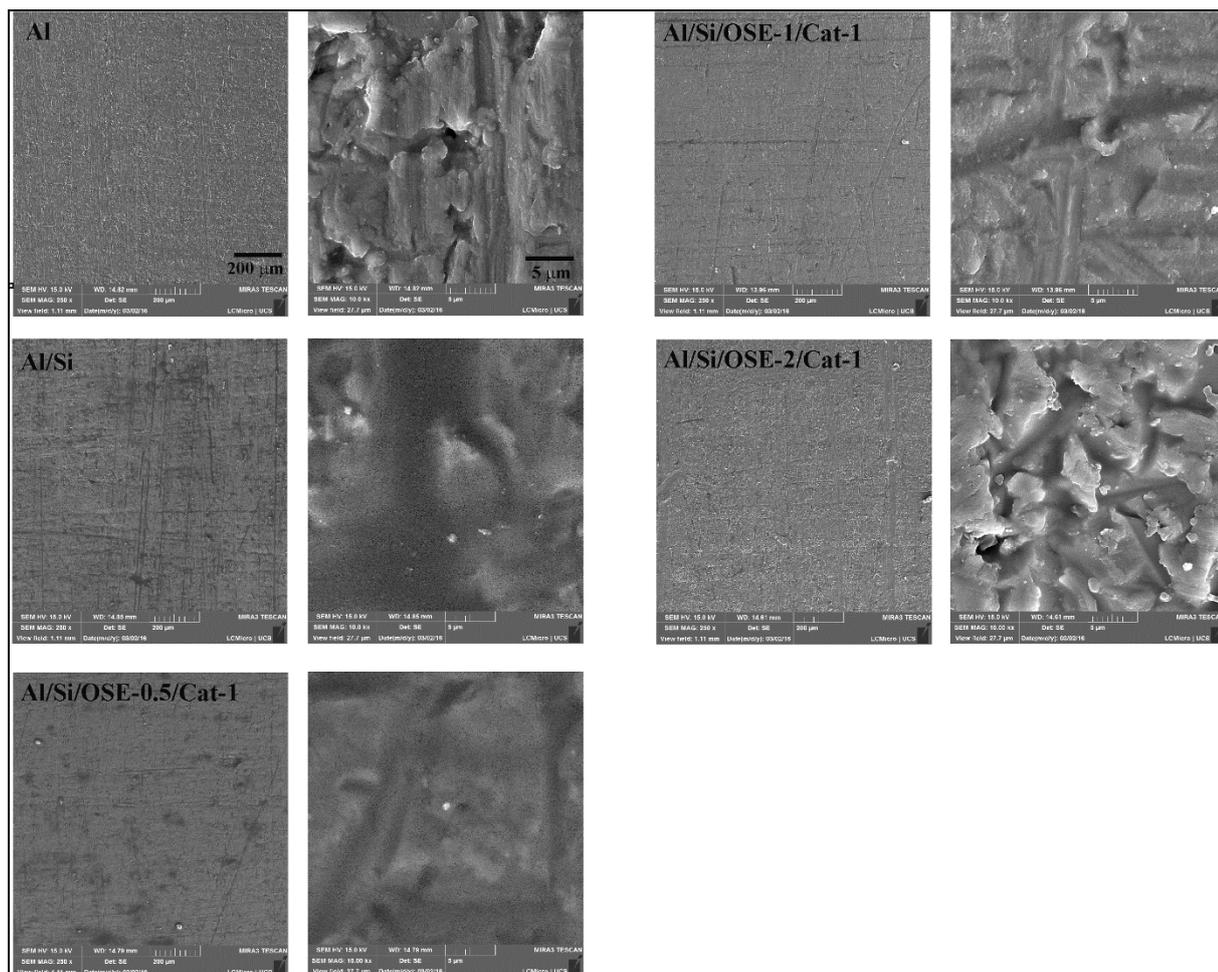


Figura 4 – Micrografias de MEV-FEG para as amostras dos filmes com diferentes concentrações de OSE e para o alumínio puro (Al)

A Tabela 2 apresenta valores obtidos para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil para as amostras estudadas.

Tabela 2 - Ângulo de contato pelo método da gota séssil

Amostra	Ângulo de contato (°)
Al	92 ± 4
Al/Si	60 ± 3
Al/ Si/OSE-0.5/Cat-1	58 ± 1
Al/ Si/OSE-1/Cat-1	56 ± 1
Al/ Si/OSE-2/Cat-1	54 ± 1
Al/OSE/Cat	45 ± 1
Al/OSE	56 ± 1

Normalmente, os filmes de silano apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (*cross-linking*). Entretanto, este valor pode torna-se menor após a imersão em uma

solução aquosa, o que indicaria que os grupos Si-O-Si não são estáveis (6). Então, devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos, de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface. Assim, o ângulo de contato esperado para um filme bem reticulado é na ordem de aproximadamente 90° (7).

Observa-se nos resultados apresentados na Tabela 3 que a superfície do alumínio puro (Al) apresenta um caráter hidrofóbico, com ângulo superior à 90° . Com a aplicação dos filmes, observou-se uma diminuição do ângulo de contato para valores menores de 60° , indicando um caráter hidrofílico dos filmes.

Observa-se que o aumento da concentração de OSE promoveu um sutil aumento na hidrofiliabilidade dos filmes. Por este motivo, testou-se o caráter da superfície apenas com OSE e OSE com adição de catalizador (Al/OSE e Al/OSE/Cat). Pelos resultados apresentados na Tabela 3 observa-se que o Al/OSE/Cat apresentou um caráter hidrofílico, com ângulo de 45° . Este resultado indica que a adição do catalizador amínico promoveu uma interação entre o OSE e o GPTMS, provocando uma diminuição na hidrofobicidade dos sistemas.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rugosidade através da técnica de perfilometria de contato, baseado nos conceitos de R_a (rugosidade média da superfície), do R_{ms} (raiz quadrada da rugosidade média) e da R_y (rugosidade máxima).

Tabela 3 - Parâmetros de rugosidade para os sistemas estudados

Amostras	Rugosidade (μm)		
	R_a	R_{ms}	R_y
Al/Si	$0,3 \pm 0,1$	57 ± 10	$2,8 \pm 0,3$
Al/ Si/OSE-0.5/Cat-1	$0,2 \pm 0,1$	80 ± 14	$2,2 \pm 0,6$
Al/ Si/OSE-1/Cat-1	$0,2 \pm 0,1$	122 ± 22	$3,3 \pm 0,5$
Al/ Si/OSE-2/Cat-1	$0,3 \pm 0,1$	84 ± 16	$3,1 \pm 0,6$

Em uma abordagem geral, observa-se que a variação da rugosidade média (R_a) para as amostras não é significativa. Contudo, quando avalia-se a rugosidade máxima (R_y) observa-se um aumento paralelo ao aumento da concentração de OSE.

A amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 apresentou o menor valor de R_y dentre as amostras estudadas. Este resultado condiz com o que foi observado nas micrografias de MEV-FEG (Figura 4), onde esta amostra apresentou uma superfície mais regular e homogênea, comparativamente as demais.

Observa-se que as amostras com maior concentração de OSE (Al/Si/OSE-1/Cat-1 e Al/Si/OSE-2/Cat-1) apresentaram uma R_y maior que as demais. Este resultado pode estar associado a diferença de tensão superficial entre o óxido de alumínio e o filme com OSE. Neste caso, o filme apenas recobre a superfície mas não a nivela, pois devido às forças de repulsão, o filme não consegue preencher os vales presentes na superfície do alumínio.

A Figura 5 apresenta as micrografias e os mapeamentos químicos elementares das amostras após o ensaio de adesão. Observa-se que todos os filmes estudados apresentaram fraca adesão ao substrato, sendo quase que completamente destacados da superfície. Isto pode ser observado devido a fraca intensidade do sinal do elemento silício (Si) na superfície das amostras. Estes resultados podem estar relacionados a fraca interação entre a superfície do alumínio (hidrofóbico) com o filmes silanos (hidrofílicos), devido a diferença de energia superfície destes sistemas.

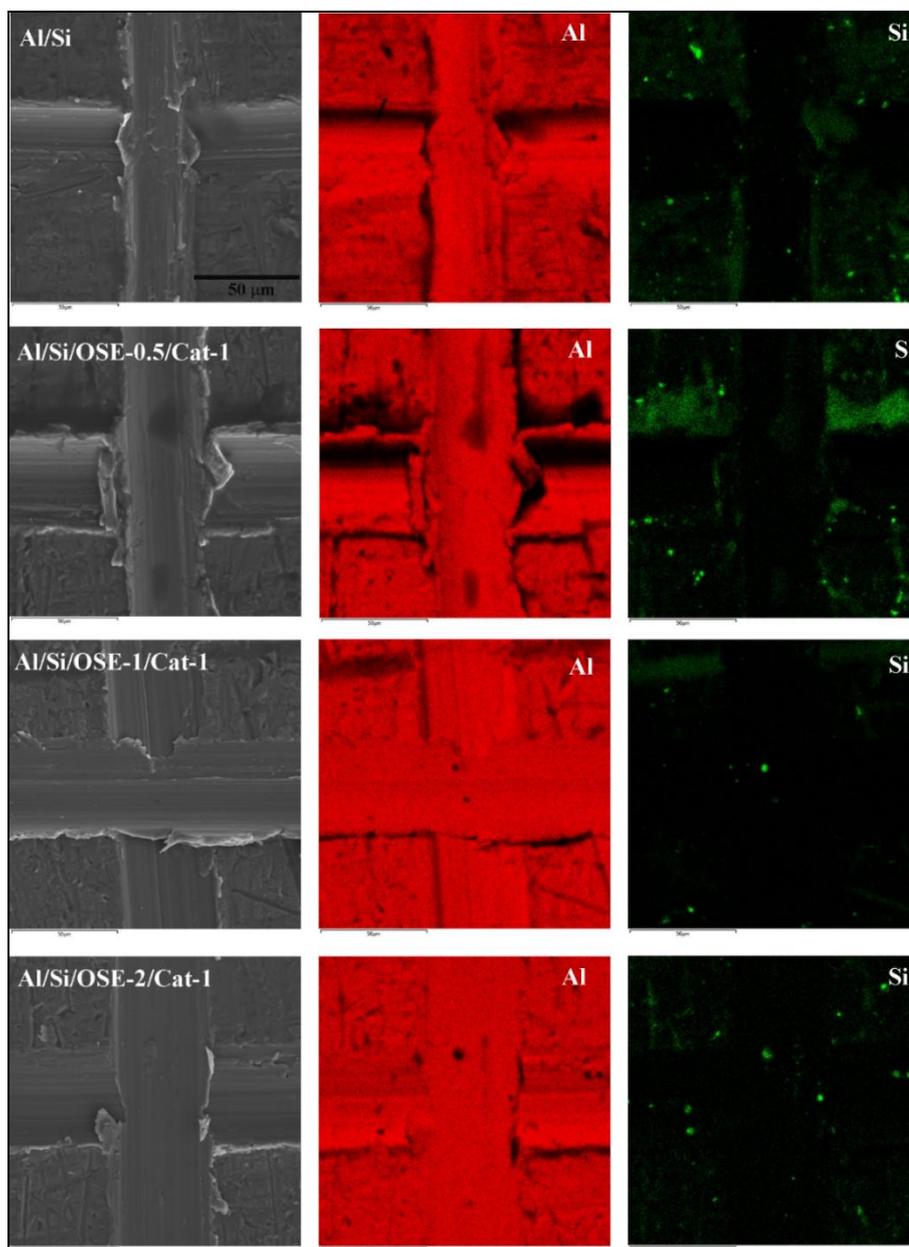


Figura 5 – Micrografias de MEV-FEG e mapeamento por EDS das amostras dos filmes com diferentes concentrações de OSE.

Caracterização eletroquímica

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) a fim de monitorar a variação desse potencial com o tempo de imersão (Fig. 6-a).

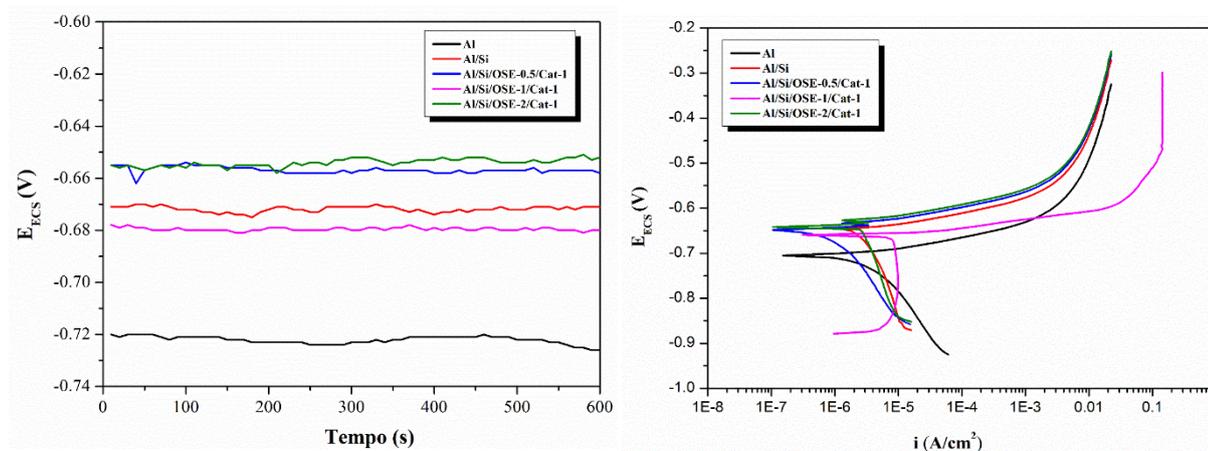


Figura 6 – (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização para todos os das amostras estudadas

Segundo Kunst et.al (8), os filmes híbridos a base de silanos tendem a formar uma barreira entre as ligas de alumínio e o meio e, portanto, promover um descolamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos.

Os resultados obtidos corroboram com a afirmação anterior, tal que os valores dos potenciais de circuito aberto observados para o substrato de alumínio revestido com os filmes silano (em diferentes concentrações de óleo) ficaram em regiões de potenciais menos ativos, ou seja, valores mais altos, em comparação a amostra de alumínio não revestido (Al), indicando que a camada de filme aplicada pode ter sido eficiente como barreira anticorrosiva.

Avaliando-se as curvas de polarização (Fig. 6-b) é possível atentar que todas as amostras promoveram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) quando comparadas a amostra de alumínio sem filme híbrido (Al). Estes resultados indicam que os filmes híbridos tiveram ação protetiva efetiva sobre o substrato, atuando como barreira contra a corrosão. Dentre os revestimentos analisados, a amostra com menor concentração de óleo (Al/OSE-0.5/Cat-1) foi a que obteve deslocamento mais satisfatório, uma vez que este filme apresentou uma diminuição efetiva das atividades catódica e anódica, quando comparado aos demais filmes estudados.

As Figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Observa-se que a amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 apresentou o melhor desempenho eletroquímico, com valores de impedância superiores às demais amostras (Figura 7). Mesmo após 96 horas de ensaio, a amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 permaneceu superior às demais, o que denota um eficiente efeito barreira deste filme frente o eletrólito.

O valor de $\log |z|$ em baixa frequência ($\log f = -2$) é um critério que pode ser usado para interpretar a resistência à penetração de eletrólito no filme silano. Quanto maior for o valor

deste módulo de impedância em baixa frequência melhor é a resistência à penetração de eletrólito e, como consequência, um melhor desempenho em minimizar a ação da corrosão dos substratos. Logo, observando-se a Figura 8, nota-se que a amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 apresentou o maior valor de $\log |z|$ em baixa frequência, mesmo após 96 horas de imersão. Conforme observado por MEV-FEG (Figura 9), esta amostra apresentou um filme regular e sem fissuras aparentes, o que formou uma barreira eficiente contra a ação do eletrólito, protegendo o substrato durante maiores períodos de tempo.

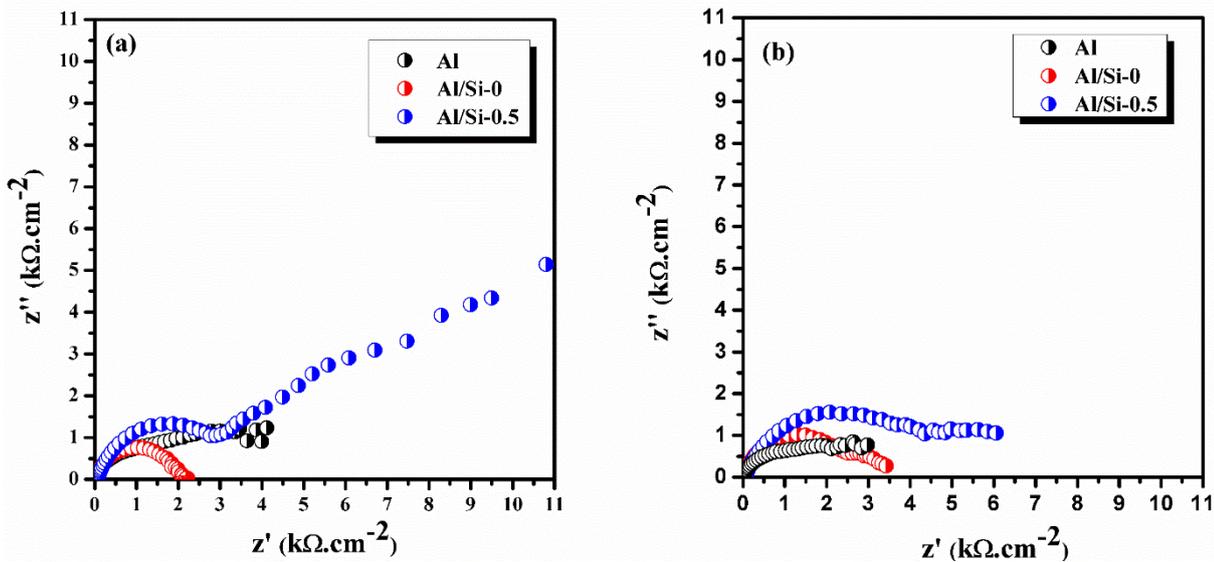


Figura 7 – Diagramas de Nyquist das amostras estudadas após 24h de imersão (a) e 96h de imersão (b)

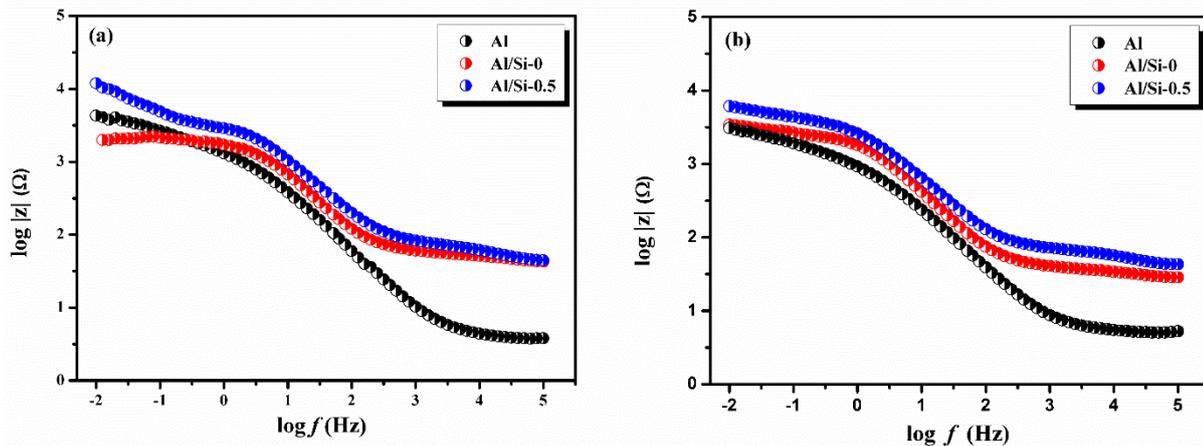


Figura 8 – Diagrama de Bode das amostras estudadas após 24h de imersão (a) e 96h de imersão (b)

A Figura 9 apresenta as imagens de MEV-FEG das amostras após 96 horas de imersão em NaCl 5 M do ensaio de EIE. Observa-se que a amostra Al apresentou toda superfície corroída, com grande formação de produto de corrosão. A amostra Al/Si apresentou alguns pontos de corrosão no filmes, com fissuras e produto de corrosão que se estendem por toda superfície.

Conforme observado no resultados de EIE apresentados nas Figuras 7 e 8, a amostra Al/Si/OSE-0.5/Cat-1 apresentou um desempenho eletroquímico superior quando comparada às demais. Isto pode ser confirmado observando as micrografias, onde pode-se notar poucos pontos de corrosão no filme, com a maior parte da superfície intacta. Este resultado se deve a morfologia regular e compacta deste filme, que atuou como barreira efetiva contra o eletrólito, protegendo o substrato do avanço do ataque corrosivo.

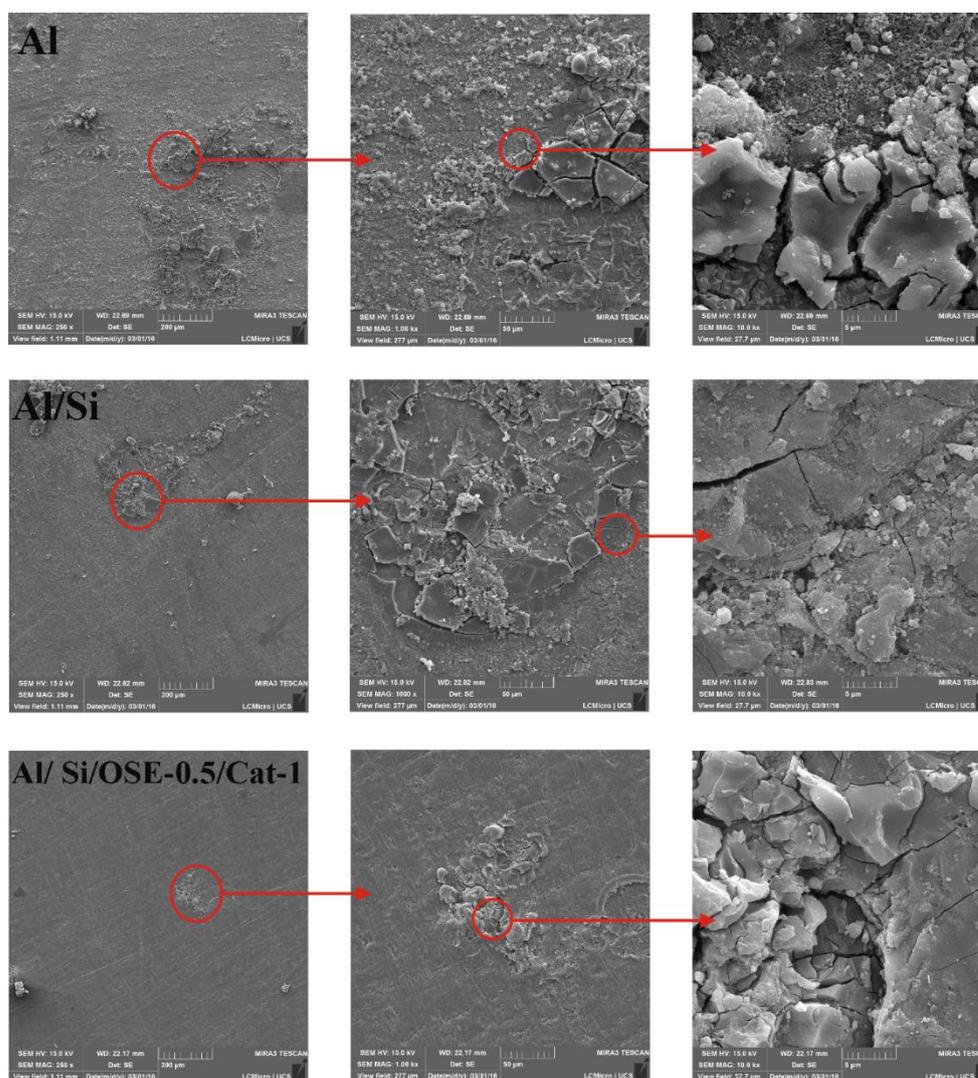


Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras após 96 horas de imersão em NaCl 5 M do ensaio de EIE.

Conclusões

Filmes silano a base GPTMS aplicados sobre substrato metálico tem sido amplamente utilizados como revestimentos de ancoragem e de ação temporária, visando proteger o substrato contra a ação da corrosão até a aplicação de um revestimento posterior, como tintas, por exemplo. Visando este propósito, os filmes silano estudados neste trabalho apresentaram um

bom desempenho protetivo temporário. A adição de OSE aos filmes silano promoveu mudanças significativas na morfologia e nas propriedades eletroquímicas destes filmes.

O filme híbrido com a adição de 0,5% de OSE (Al/OSE-0.5/Cat-1) apresentou uma superfície homogênea, regular e sem fissuras. Estas características garantiram um efeito barreira protetiva contra a corrosão, protegendo eficazmente o substrato.

Os demais filmes híbridos com OSE analisados (Al/OSE-1/Cat-1 e Al/OSE-2/Cat-1) apresentaram um bom desempenho eletroquímico, com resultados superiores a amostras de alumínio puro (Al). Logo, constatou-se que estes filmes foram capazes de reduzir a ação vigorosa do processo corrosivo.

Contudo, as amostras Al/OSE-1/Cat-1 e Al/OSE-2/Cat-1 tiveram um desempenho eletroquímico inferior ao da amostra Al/OSE-0.5/Cat-1. Conforme observado por MEV-FEG, estes filmes apresentaram irregularidades em sua superfície, o que pode ter comprometido o seu desempenho eletroquímico.

Com base nos resultados apresentados neste estudo, conclui-se que a adição de óleo de soja epoxidado na concentração de 0,5% (m/m) é o limite mínimo para garantir uma boa interação entre o silano e o óleo. Com concentrações superiores a isto, o OSE torna-se uma impureza e não favorece o desempenho protetivo do filme silano.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial – Pesquisa da Universidade de Caxias do Sul (LCOR-P) e a FAPERGS e CNPQ pelo apoio e incentivo à pesquisa. Também agradecem a empresa BBC, de São Paulo, pela gentil doação da amostra de óleo de soja epoxidado.

Referências

- (1) ABAL- Associação Brasileira do Alumínio. **Guia técnico de alumínio**: tratamento de superfície. 2. Ed. São Paulo: ABAL, 2005.
- (2) DURSUN, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials e Design**, Turquia, v. 56, p. 862-871, Dezembro 2013.
- (3) BRUSCIOTTI, F., SNIHIROVA, D. V., XUE, H., MONTEMOR, M. F., LAMAKA, S. V., FERREIRA, M.G.S. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, Portugal, v. 67, p. 82–90, Fevereiro 2013.
- (4) LAMAKA, S.V., MONTEMOR, M.F., GALIO, A.F., ZHELUDKEVICH, M.L., TRINDADE, C., DICK, L.F., FERREIRA, M.G.S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, Brasil, v. 53, p. 4773–4783, Maio 2008.

- (5) ROUSSI, E., TSETSEKOU, A., SKARMOUTSOU, A., CHARITIDIS, C.A., KARANTONIS, A. Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, Grécia, v. 232, p. 131–141, Outubro 2013.
- (6) CERTHOUX, E., ANSART, F., TURQ, V., BONINO, J.P., SOBRINO, J.M., GARCIA, J., REBY, J. New sol–gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. **Progress in Organic Coatings**, França, v. 76, p. 165-172, Janeiro 2013.
- (7) LIN, H.; ZHAO, C.; MA, W.; SHAO, K.; LI, H.; ZHANG, Y.; NA, H. Novel hybrid polymer electrolyte membranes prepared by a silane-cross-linking technique for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, China, v.195, p. 762-768, Agosto, 2009.
- (8) VAN OOIJ, W.J., ZHU, D., STACY, M., SETH, A., MUGADA, T., GANDHI, J. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview, **Tsinghua Sci. Technol**, USA, v. 10, p. 639–664, Dezembro 2005.
- (9) KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. **Applied Surface Science**, Brasil, v. 298, p. 1-11, Abril 2014.