
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).

TRATAMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE TEOS PARA A LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3

Suelen Weimer Cendron^a, Cristina Pigozzo^b, Denise Schermann Azambuja^c

Abstract

The aluminum alloy AA2024 has high mechanical strength, but due to the presence of alloying elements (such as Cu, Mg and Mn) its corrosion resistance is low. In order to improve the corrosion properties silanes based treatments have been extensively investigated. Among the strategies used, the combination of two or more silane has been studied. This work aims to develop films proceed with tetraethylorthosilicate (TEOS) combined with (3-trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM), in different proportions, as a treatment against corrosion of AA2024 aluminum alloy. The corrosion behavior was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and contact angle measurements (WCA). It was observed that the addition of TMSPM improves the anticorrosive properties of the treatment, this improvement being dependent on the ratio TEOS:TMSPM. The best performance was obtained with solutions containing 50% ethanol v/v, 46% water v/v, 3% TMSPM v/v and 1% TEOS v/v. Compared to TEOS films, those containing 3% TMSPM v/v and 1% TEOS v/v exhibit higher total impedance modulus and contact angle, suggesting that these coatings are less susceptible to delamination and degradation in 0.05 mol L⁻¹ NaCl.

Keywords: corrosion, silane, coatings.

Resumo

A liga de alumínio AA2024-T3 apresenta elevada resistência mecânica, mas devido à presença de elementos de liga (tais como Cu, Mg e Mn) sua resistência à corrosão é baixa. A fim de melhorar suas propriedades anticorrosivas tratamentos superficiais à base de silanos têm sido investigados. Entre as estratégias utilizadas estão a incorporação de inibidores de corrosão em silanos ou a combinação de dois ou mais silanos visando melhorar o desempenho dos revestimentos formados. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de filmes à base de tetraetilortosilicato (TEOS) e (3-trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) em diferentes proporções, como pré-tratamento contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 em solução 0,05 mol L⁻¹ NaCl. Foi possível observar que a adição de TMSPM melhora as propriedades anticorrosivas do tratamento, sendo esta melhora dependente da

^a Mestranda em Química, Bacharel em Química - UFRGS

^b Graduanda em Engenharia Química - UFRGS

^c Prof^a. Titular - Instituto de Química, UFRGS

proporção TEOS:TMSPM utilizada. O melhor desempenho foi observado para filmes obtidos a partir de soluções com 50% etanol 46% água 3% TMSPM 1% TEOS. Comparativamente aos filmes de TEOS, os filmes 3% TMSPM 1% TEOS apresentam maiores valores de módulo total de impedância, sugerindo que estes revestimentos estão menos sujeitos à delaminação e a degradação.

Palavras-chave: corrosão, silano, revestimentos.

Introdução

A liga de alumínio 2024-T3 é uma liga da série 2XXX e tem sua principal aplicabilidade na indústria aeroespacial [1]. Essa liga apresenta boa resistência mecânica, mas baixa resistência à corrosão devido à presença de partículas intermetálicas. A cromatização é um tratamento anticorrosivo largamente utilizado e apresenta bom desempenho quando aplicado sobre alumínio, porém esta tecnologia tem seu uso restringido devido à presença de Cr(VI) que é conhecidamente tóxico e carcinogênico. O uso de silanos vem como uma alternativa à cromatização, e diversos trabalhos apresentam bom desempenho dessa tecnologia quando aplicada sobre a liga AA2024-T3[2,3]. Diversos parâmetros influenciam na obtenção de um bom filme de silano sobre a superfície metálica, e dentre eles o teor de etanol nos banhos cuja tendência é a sua diminuição com o passar dos anos [4,5]. É de extrema importância a redução dos teores de etanol nos banhos, pois torna essa técnica mais aplicável à indústria. Dados da literatura mostram que a combinação de dois ou mais silanos geralmente apresenta melhor desempenho que filmes feitos de um único de silano, aliados ao menor custo [6-8].

Tetraetilortossilicato (TEOS), cuja estrutura, é um monossilano não-funcionalizado, ou seja, contém quatro grupamentos (OR) forma filmes altamente hidrofílicos. Como alternativa a essa hidrofiliabilidade tem sido estudada a utilização de TEOS associado a outros silanos. Dalmoro e colaboradores [9] investigaram o comportamento da liga AA2024-T3 tratada com filmes formados a partir de misturas de TEOS e viniltrimetoxissilano (VTMS). Os autores reportaram que o melhor desempenho anticorrosivo foi verificado para os filmes preparados com 50% (v/v) etanol, 46% (v/v) água, 3% (v/v) VTMS e 1% (v/v) TEOS. Jianguo [10] reporta que revestimentos híbridos TEOS-TPMS sobre aço galvanizado são uniformes conferindo proteção ao substrato contrariamente àqueles produzidos somente com TEOS que apresentam fissuras, expondo o substrato.

O presente trabalho visa a obtenção de revestimentos à base da combinação de dois silanos, tetraetilortossilicato (TEOS) e (3-trimetoxissilil)propil metacrilato (TMSPM), em diferentes proporções, obtidos a partir de soluções hidroalcoólicas com diferentes teores de etanol (90% e 50%). A avaliação do desempenho anticorrosivo dos revestimentos foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Metodologia

Corpos de prova da liga AA2024-T3 foram preparados com lixas de granulometria 280, 600 e 1200 seguido de lavagem com água deionizada e secagem sob ar quente. Após isso realizou-se um pré-tratamento ácido que consistiu na imersão por 5 minutos dos corpos de prova em

solução de ácido acético na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ seguido de lavagem com água e secagem sob ar quente[8].

A fim de avaliar a influência do teor de etanol nos banhos, bem como da razão TEOS/TMSPM empregada foram preparadas soluções silanizantes contendo diferentes proporções TEOS:TMSPM em diferentes teores de etanol (50% e 90%) cujas composições volumétricas são apresentadas na Tabela 1. As soluções foram deixadas em agitação por 1h seguido de 72h de repouso.

Tabela 1 - Composição volumétrica dos banhos silanizantes investigados nesse estudo.

Solução Silanizante	Composição Volumétrica
90et 4TEOS	90% etanol 6% água deionizada 4%TEOS
90et 3TEOS	90% etanol 6% água deionizada 3%TEOS 1% TMSPM
90et 2TEOS	90% etanol 6% água deionizada 2%TEOS 2% TMSPM
90et 1TEOS	90% etanol 6% água deionizada 1%TEOS 3% TMSPM
50et 4TEOS	50% etanol 46% água deionizada 4%TMSPM
50et 3TEOS	50% etanol 46% água deionizada 3%TEOS 1%TMSPM
50et 2TEOS	50% etanol 46% água deionizada 2%TEOS 2%TMSPM
50et 1TEOS	50% etanol 46% água deionizada 1%TEOS 3%TMSPM

Após pré-tratamento a liga foi transferida para o banho de silano, deixada em agitação por 30 minutos seguido de processo de cura de 1 hora a $90 - 100^{\circ}\text{C}$. A área exposta do eletrodo foi delimitada em 1cm^2 utilizando cola de silicone.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula de três eletrodos na qual o eletrodo de trabalho consistia na liga AA2024-T3 com e sem revestimento, o eletrodo de referência utilizado foi eletrodo de calomelano saturado e contra eletrodo de platina. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho PGSTAT 30 da AUTOLAB em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$ com amplitude de voltagem senoidal de 10mV em diferentes tempos de imersão. As medidas do ângulo de contato em água foram realizadas em um microscópio digital da marca Digital Blue, modelo QXS com auxílio do software Surf tens.

Resultados e discussão

Inicialmente avaliou-se o desempenho dos filmes obtidos a partir de 50% etanol em diferentes proporções de TEOS/TMSPM empregadas. Os Diagramas de Bode obtidos para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes proporções TEOS/TMSPM obtidas a partir de 50% etanol após 24h e 72h de imersão em NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados na Figura 1. Maiores valores de ângulo de fase são observados para as amostra 50et 1TEOS, indicando filmes de menor porosidade comparativamente aos demais. Ainda, maiores valores de $\log|Z|$ são

observados para essa mesma amostra em comparação às demais nos tempos de imersão investigados, outro indício do melhor desempenho desse tratamento.

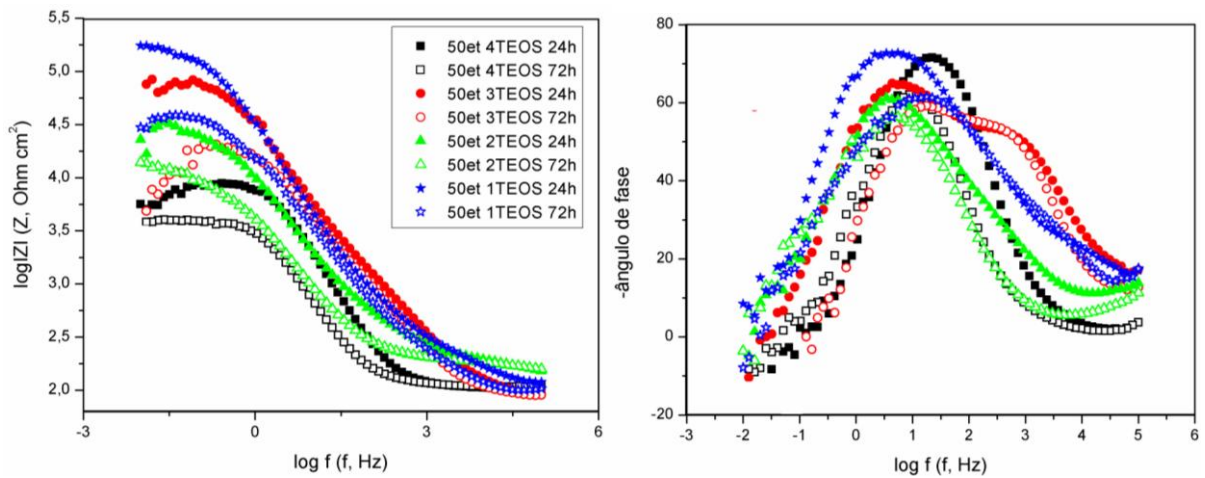


Figura 1 - Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes proporções TEOS/TMSPM obtidas a partir de 50% etanol após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Avaliou-se posteriormente o desempenho anticorrosivo dos filmes obtidos quando o teor de etanol nos banhos silanizantes era elevado à 90%. A Figura 2 trás os diagramas de Bode obtidos para as diferentes razões de TEOS/TMSPM após 24h e 72h de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹. Observa-se que tratamentos obtidos a partir de maiores teores de TEOS (4TEOS e 3TEOS) apresentam comportamento indutivo mesmo em 24h de imersão e menores valores de log|Z|. Ainda o tratamento que envolvia 3% TMSPM apresentou os maiores valores de resistência em 24h e 72h de imersão, sendo em 72h de imersão o valor de log |Z| superior aos demais revestimentos em qualquer tempo de imersão.

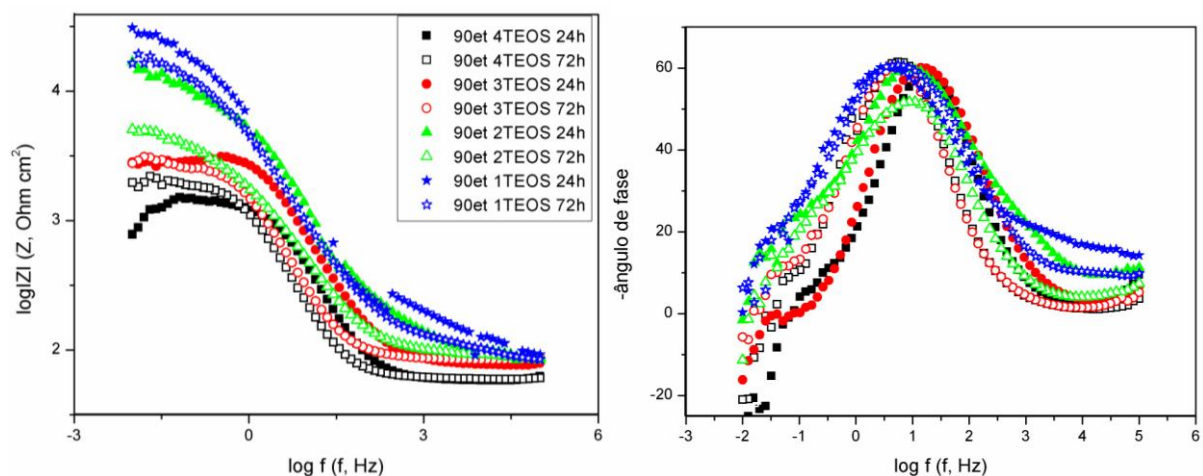


Figura 2 - Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes proporções TEOS/TMSPM obtidas a partir de 90% etanol após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Analisando os diagramas obtidos para os diferentes filmes, verifica-se quando a proporção de TEOS:TMSPM igual a 1:3 é a que permite a formação do filme de maior resistência, independentemente do teor de etanol presente. Por outro lado, a comparação entre os diagramas de Bode obtidos a partir de 1TEOS em diferentes razões de etanol (Figuras 1 e 2) evidencia a formação de filmes mais capacitivos e com maior módulo de impedância total para àqueles obtidos com soluções contendo 50% de etanol.

A variação da componente real da impedância medida a 10 mHz ($R_{10\text{mHz}}$), que neste trabalho é a menor frequência medida experimentalmente, foi usada para a análise comparativa das amostras tratadas com diferentes proporções de TEOS/TMSPM em 50% etanol [11]. A Tabela 2 apresenta os valores da resistência no limite da baixa frequência ($R_{10\text{mHz}}$) para a liga AA2024 nua e tratada com diferentes proporções TEOS/TMSPM após diferentes tempos de imersão.

Tabela 2 - Valores de $R_{10\text{mHz}}$ para a liga AA2024 nua e tratada com diferentes proporções TEOS/TMSPM em 50% etanol após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Revestimento	$R_{10\text{mHz}(24\text{h})}$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}(48\text{h})}$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}(72\text{h})}$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}(168\text{h})}$ (kOhm/cm ²)
Liga nua	3,0	3,1	4,2	3,9
50et 4TEOS	4,4	4,4	3,1	2,5
50et 3TEOS	110	66,7	2,3	3,7
50et 2TEOS	22,2	21,7	13,9	9,1
50et 1TEOS	172	69,2	29,5	9,4

Todos os filmes obtidos a partir de 50% etanol envolvendo TMSPM apresentaram $R_{10\text{mHz}}$ superior à da liga nua, indicando que o tratamento foi capaz de conferir proteção à superfície metálica. Os filmes obtidos a partir de 1TEOS e 3TEOS apresentam valores semelhantes de $R_{10\text{mHz}}$ em 24h de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹, porém, o tratamento contendo maior teor de TEOS se degrada mais rapidamente que o filme contendo 1TEOS, sendo em 72h o valor de $R_{10\text{mHz}}$ observado para 1TEOS cerca de dez vezes superior ao observado para 3TEOS.

Medidas de ângulo de contato foram realizadas objetivando relacionar a proteção contra a corrosão com o caráter hidrofóbico da superfície. A Tabela 3 trás os valores de ângulo de contato observados para a liga nua e para a liga tratada com diferentes proporções TEOS/TMSPM.

Tabela 3 – Valores de ângulos de contato obtidos para a liga AA2024-T3 em ausência e presença de filmes de silano.

Amostra	Ângulo (°)
Liga Nua	63 ±2
50et1TEOS	76±1
50et2TEOS	74±1
50et3TEOS	71±1
50et4TEOS	64±1

Não foi possível observar diferença na molhabilidade da superfície tratada somente com TEOS quando comparada à liga nua. Este resultado era esperado uma vez que TEOS é um

silano não funcionalizado, contendo quatro grupamentos etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —), sendo bastante hidrofílico o que justifica o valor obtido. A presença de TMSPM no filme permite um leve aumento do ângulo de contato. O silano TMSPM apresenta o grupamento metacrilato o que confere polaridade à estrutura, portanto, a mistura desse silano à TEOS não resulta em superfícies hidrofóbicas, já que ambos os silanos utilizados apresentam características hidrofílicas.

Esses resultados são indícios de que a proteção conferida pelos tratamentos à base de TEOS/TMSPM não está relacionada a hidrofobicidade das superfícies após o tratamento e sim a formação de redes de sílica bem reticuladas, menos porosas e com propriedades barreira superiores.

Conclusões

No presente trabalho foram avaliados revestimentos à base de TEOS/TMSPM como tratamento anticorrosivo para a liga de alumínio AA2024-T3. Dentre os filmes testados, aquele formado a partir da solução contendo 1% TEOS e 3% TMSPM, em porcentagem volumétrica, foi o que apresentou melhor desempenho nos tempos de imersão avaliados em duas porcentagens de etanol (50% e 90%). Revestimentos obtidos a partir de 50% etanol apresentam a vantagem da redução da quantidade de álcool no banho silanizante, além de favorecer a formação filmes com melhor desempenho anticorrosivo. O revestimento obtido a partir de 50% etanol 46% água 1%TEOS 3%TMSPM apresentou a maior resistência à corrosão, o que foi associado à formação de filmes mais uniformes e de menor porosidade.

Agradecimentos: Os autores agradecem CAPES, CNPq.

Referências bibliográficas

- (1) SINGH, D., BALASUBRAMANIAM, R. B; DUBE, R. K. Effect of coating time on corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Aug. 1995.
- (1) STARKE, E. A.; STALEY, J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 32, n. 2, p. 131-172, 1996.
- (2) TAMBORIM, S. M.; MAISONNAVE, A. P. Z.; AZAMBUJA, D. S.; ENGLERT, G. E. An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 5991 - 6001, Aug. 2008.
- (3) ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion science**, v.45, n.10, p. 2177 – 2197, Oct. 2003b.

-
- (4) KIM, J. et al. Adsorption of BTSE and γ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy. **Applied surface science**, v. 253, n. 6, p. 3133-3143, 2007.
 - (5) DONLEY, M. S. et al. The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings. **Progress in organic coatings**, v. 47, n. 3, p. 401-415, 2003
 - (6) TAN, A. L. K. et al. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. **Surface and coatings technology**, v. 198, n. 1, p. 478-482, 2005.
 - (7) CONDE, A. et al. Protective properties of a sol-gel coating on zinc coated steel. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 37, n. 1, p. 79-85, 2006.
 - (8) DALMORO, V. et al. An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane. **Corrosion Science**, v. 92, p. 200-208, 2015.
 - (9) DALMORO, V. et al. Improving the corrosion performance of hybrid sol-gel matrix by modification with phosphonic acid. **Progress in organic coatings**, v. 80, p. 49-58, 2015.
 - (10) JIANGUO, L.; GAOPING, G.; CHUANWEI, Y. Enhancement of the erosion-corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO₂ sol-gel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16, p. 4967-4975, 2006.
 - (11) MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. **Electrochimica acta**, v. 44, n. 24, p. 4281-4287, 1999.