

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 de filmes sol-gel com ácido fosfônico na adesão e proteção contra corrosão de revestimento epóxi sobre liga de alumínio**

Viviane Dalmoro<sup>a</sup>, João Henrique Z. dos Santos<sup>b</sup>, Elaine Armelin<sup>c</sup>, Carlos Alemán<sup>c</sup>, Denise Schermann Azambuja<sup>b</sup>

### **Abstract**

The effect of sol-gel films on the adhesion and protection of aluminum alloy 2024 surface with epoxy coating was investigated. The silica precursors employed to produce the sol-gel films was vinyltrimethoxysilane(VTMS)/ tetraethylorthosilicate (TEOS). Moreover, phosphonic acid, specifically, ethylenediaminetetra(methylene phosphonic acid) (EDTPO) was incorporated in the sol-gel films. Results proved that the protection imparted by the sol-gel films, suitably modified with phosphonic groups, showed an excellent adhesion to the metallic substrate as well as good adherence with the epoxy outer layer, which result in an improved corrosion resistance. Bilayer systems (sol-gel films/epoxy paint) containing or not phosphonic acid showed better results in accelerated corrosion assays, i.e. very low blistering formation was observed, compared with control samples based in a epoxy coating directly adhered to the aluminum alloy surface.

**Keywords:** corrosion, paint, pretreatment.

### **Resumo**

O efeito de filmes sol-gel na adesão e proteção da superfície da liga de alumínio 2024 com revestimento de epóxi foi investigada. Os precursores de sílica utilizados para produzir as filmes sol-gel foram viniltrimetoxissilano (VTMS) / tetraetilortossilicato (TEOS). Além disso, ácido fosfônico, especificamente, ácido etilenodiaminotetra(metilenofosfônico) (EDTPO) foi incorporado nos filmes sol-gel. Os resultados comprovaram que a proteção conferida pelos filmes sol-gel, adequadamente modificados com grupos fosfônicos, apresentaram uma excelente adesão ao substrato metálico, bem como boa aderência com a camada epóxi, o que resulta em uma melhor resistência à corrosão. Sistemas de bicamada (sol-gel filmes / pintura epóxi) contendo ou não o ácido fosfônico apresentaram melhores resultados em testes de corrosão acelerada, isto é, menor formação de bolhas, em comparação com amostras controle nas quais o revestimento de epóxi foi aplicado diretamente à superfície da liga de alumínio.

**Palavras-chave:** corrosão, tinta, pré-tratamento.

<sup>a</sup> Doutora, Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

<sup>b</sup> Professor – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

<sup>c</sup> Professor – Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, - UPC

---

## Introdução

---

Um dos métodos mais importantes para a proteção contra a corrosão é o emprego de revestimentos orgânicos. Uma característica fundamental para a ação anticorrosiva do revestimento orgânico é a sua adesão sobre a superfície metálica quando exposta à água ou ambiente úmido, denominada adesão úmida [1]. Defeitos de revestimentos orgânicos, relacionados com corrosão do metal (por exemplo, bolhas, delaminação), são sempre precedidos por uma diminuição significativa da adesão úmida como uma consequência da difusão de água na interface revestimento-metal. As propriedades físico-químicas na interface entre o metal e pintura são geralmente melhoradas por um pré-tratamento. A cromatização foi um pré-tratamento amplamente utilizado para metais leves como o alumínio e suas ligas, especialmente na indústria aeroespacial [2], devido ao seu papel tanto como ancoragem para o revestimento orgânico e, na inibição da corrosão do sistema. No entanto, as restrições ambientais têm proibido sua utilização. Neste contexto, precursores de sílica devido a sua bifuncionalidade são capazes de interagir tanto com substrato metálico como com os grupos reativos do revestimento orgânico [3] e passaram a ser estudado como um pré-tratamento alternativo. O precursor de sílica deve ser escolhido de modo a garantir boa compatibilidade com a resina polimérica e boa interação com o substrato de metal. Em nosso trabalho prévio, verificou-se que os precursores de sílica, viniltrimetoxissilano (VTMS) / tetraetilortossilicato (TEOS), quando misturados na razão (3/1) propiciam um equilíbrio adequado entre a hidrofobicidade e porosidade resultando em boa barreira anticorrosiva [4]. Além disso, com a incorporação de ácido fosfônico, ácido tetraetilenodiamina (metileno-fosfônico) (EDTPO), são formadas ligações Al-O-P, resultando em um grande benefício para proteção contra corrosão [4-6]. Portanto, o principal objetivo do presente trabalho é combinar as propriedades anticorrosivas e adesão propiciadas por filmes sol-gel VTMS/TEOS covalentemente ligado à superfície de alumínio com o revestimento de pintura epóxi, formando um sistema de dupla camada para a proteção de liga de alumínio 2024-T3. Com o intuito de melhorar os resultados ainda mais investigados a incorporação de EDTPO à formulação sol-gel VTMS / TEOS.

---

## Metodologia

---

### *Preparação dos banhos*

Os banhos foram preparados pela mistura de 1% (v/v) TEOS (Merck), 3% (v/v) VTMS (Aldrich), 50% (v/v) etanol P.A. (Nuclear), e 46% (v/v) de água deionizada, sendo os filmes produzidos denominados 3V. No caso dos banhos contendo ácido fosfônico o EDTPO foi dissolvido em água deionizada de modo que a concentração no banho foi  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os filmes designados por 3VE5.

### *Processo de formação dos filmes sol-gel*

Os corpos de prova da liga AA2024-T3 foram lixados com lixas de carbetto de silício de granulometria 280, 600 e 1200. Em seguida, foram lavados com água destilada, secos com ar quente e transferidos para o banho com os precursores de sílica, onde permaneceram por 30 minutos. Após foram submetidos ao processo de cura por 1h em temperatura 100 °C.

### *Processo de pintura epóxi*

Sobre as placas de AA2024 revestidas com filmes sol-gel contendo ou não ácido fosfônico foi depositado por imersão uma camada de tinta epóxi Titan Industrial. Para verificar o papel da

camada de sol-gel placas apenas polidas foram avaliadas. Após as placas foram expostas durante 7 dias ao ambiente para o processo de cura.

#### *Caracterização dos revestimentos*

##### *Técnicas eletroquímicas*

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, sendo empregada uma célula de três eletrodos composta por placa AA2024-T3 com 5,31 cm<sup>2</sup> de área exposta (eletrodo de trabalho), um eletrodo de calomelano saturado (SCE) (eletrodo de referência) e uma placa de platina (contra eletrodo). As medidas de EIS foram realizadas no modo potenciostático, em potencial de circuito aberto (OCP), com amplitude de perturbação de 10 mV e a faixa de frequência avaliada foi de 10<sup>5</sup> até 10<sup>-2</sup> Hz. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (20 - 25° C) empregando 3,5% wt de solução de NaCl.

##### *Ensaio acelerado de corrosão*

Para as placas com camada de tinta ensaios acelerados de corrosão foram realizados utilizando o robô. A operação consiste em um processo cíclico no qual as placas são imersas por 15 min em solução 3,5% wt de NaCl, exposta ao ar por 15 min, após são irradiadas por 15 min e na etapa final são resfriadas ao ar por 15 min, reiniciando o ciclo.

##### *Técnicas de análise de superfície*

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as análises de EDX das placas pintadas foram realizadas no equipamento *Focused Ion Beam Zeiss Neon 40* com uma voltagem de aceleração de 5 kV. As amostras foram revestidas com uma fina camada de carbono para evitar problemas com o carregamento da amostra.

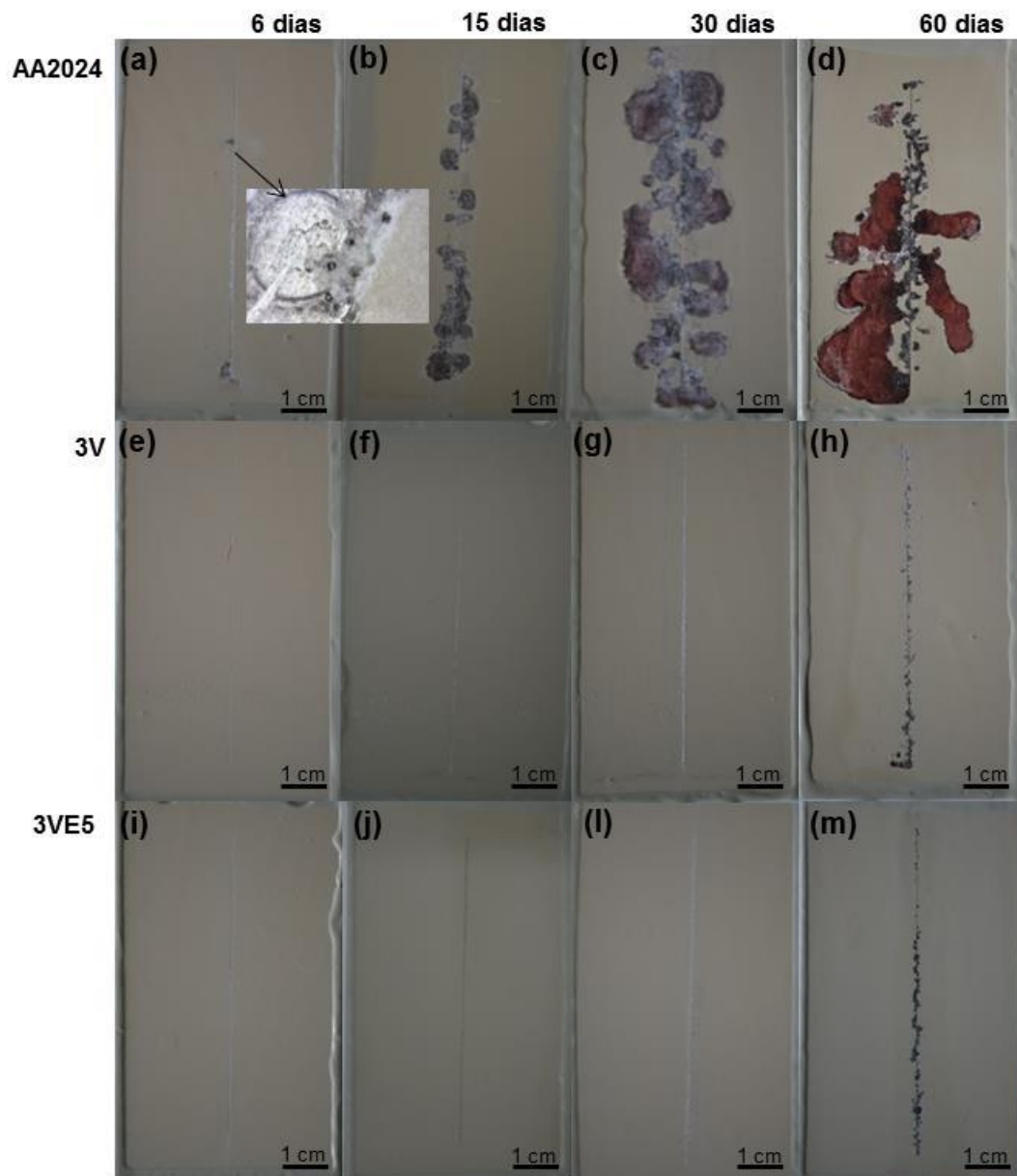
## **Resultados e discussão**

##### *Ensaio acelerado de corrosão*

Com o intuito de verificar a performance anticorrosiva foram realizados testes acelerados de corrosão. Três sistemas foram avaliados: liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial, liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial e liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial. Após diferentes tempos foram registradas fotos das placas com um risco vertical submetidas aos ensaios acelerados. Este risco vertical constitui uma falha artificialmente produzida na pintura. Na Figura 1 são mostradas as fotos das amostras após 6, 15, 30 e 60 dias de ensaios acelerados de corrosão.

Sinais da degradação da pintura para a liga pintada após somente o polimento mecânico ocorrem após 6 dias de ensaios acelerados, entretanto a área delaminada em torno do risco vertical é muito pequena. Nesta região são observados pites com o auxílio do microscópio óptico. Para os outros três sistemas não é perceptível qualquer alteração em relação às placas antes da submissão aos ensaios acelerados. Como o aumento do tempo de exposição para 15 dias a área delaminada da pintura cresce significativamente para a liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial. Os demais sistemas não apresentam delaminação. Após 30 dias de ensaios acelerados a corrosão é intensa para a amostra revestida com epóxi cujo pré-tratamento foi somente o polimento. Para os outros sistemas ocorre o depósito de cloreto de sódio sobre os riscos verticais. Possivelmente, nestes riscos, ou seja, nas regiões de falha da pintura a corrosão da liga ocorre. Como resultado desta penetração de eletrólito por baixo da tinta verifica-se após 60 dias (Figura 1i) que a corrosão da liga para a

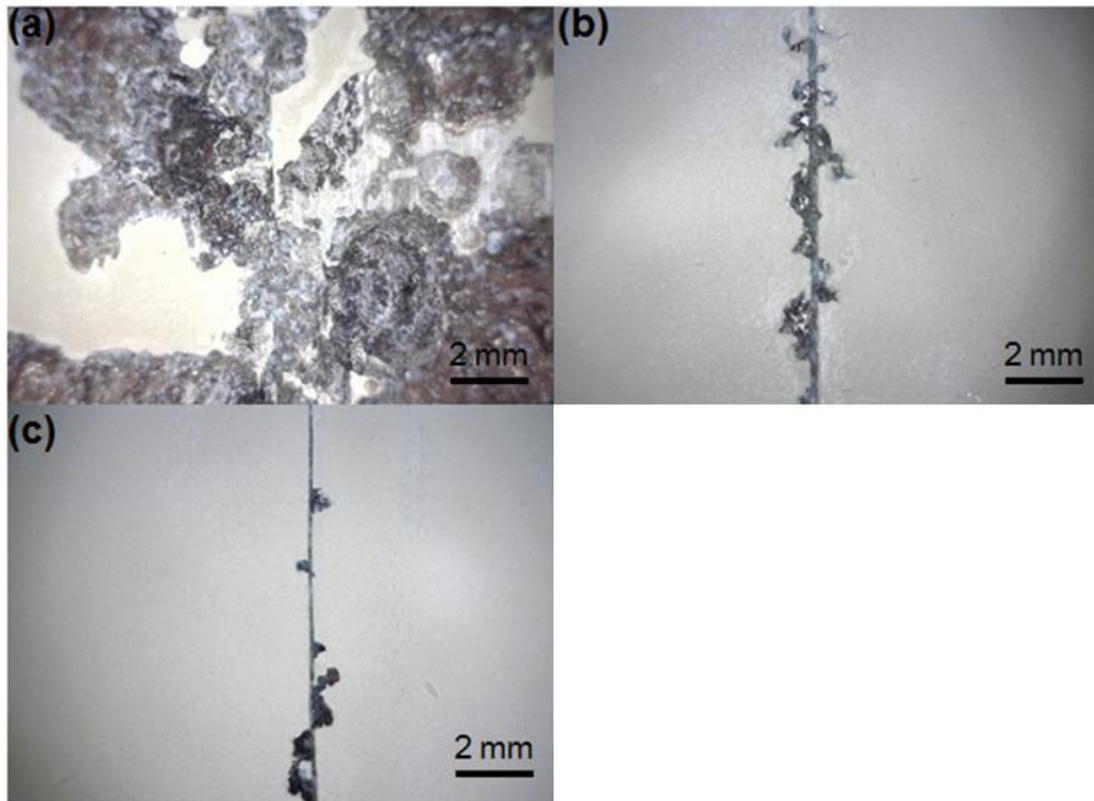
amostra somente polida se alastra por uma grande área, sendo que a coloração avermelhada deve-se à deposição de cobre sobre a superfície metálica. Isto está de acordo com o mecanismo de corrosão proposto para a AA2024, no qual primeiramente ocorre a dissolução preferencial de Al e Mg dos intermetálicos da liga, resultando em uma estrutura porosa de cobre, e, posteriormente há a redeposição do cobre sobre diferentes pontos da superfície [7]. Para a liga recoberta com filmes sol-gel e, posteriormente, com camada de pintura neste tempo de exposição é observada a delaminação em alguns pontos em torno do risco vertical.



**Figura 1:** Fotos da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a,b,c,d), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (e,f,g,h), liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (i,j,l,m) após 6, 15, 30 e 60 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

Imagens de microscopia óptica dos sistemas em estudo após 30 dias de ensaios acelerados são apresentadas na Figura 2. Pode-se verificar que a para a liga somente polida há um intenso e

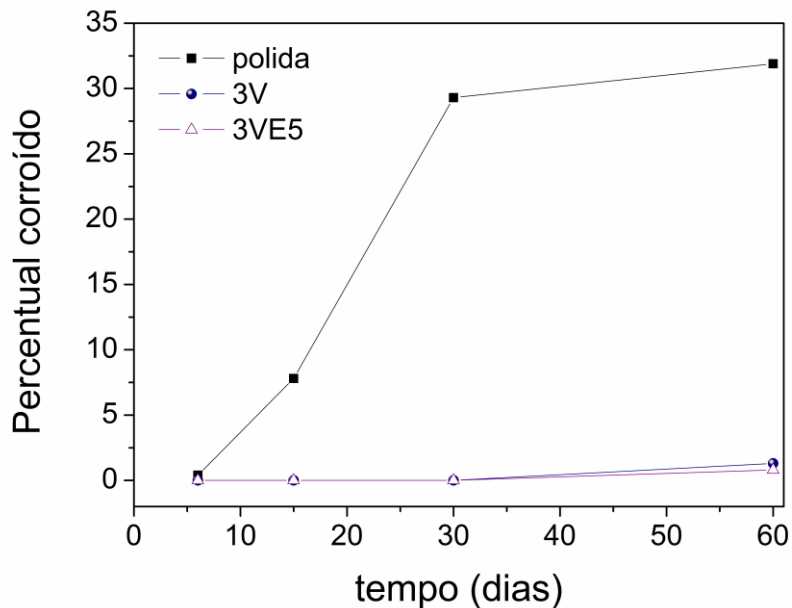
profundo ataque. Já para os corpos-de-prova previamente tratados com filmes sol-gel a corrosão aparece em algumas regiões em torno do risco vertical, mas encontra-se nos estágios iniciais.



**Figura 2:** Microscopia óptica da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b) e liga de alumínio revestida com 3VE5 e com a pintura epóxi comercial (c) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

#### *Avaliação da área corroída*

A quantificação da área corroída é mostrada na Figura 3. O percentual de área corroída para a liga polida e revestida com epóxi aumenta quase quatro vezes de 15 dias para 30 dias de ensaios de corrosão acelerada, e após 60 dias tem apenas um pequeno aumento. Já para os sistemas pré-tratados com filmes sol-gel apenas após 60 dias que é detectada a corrosão fora do risco vertical. Neste tempo de imersão o percentual corroído é 1,3% e 0,8% para os sistemas 3V/epóxi, 3VE5/epóxi, evidenciando a benéfica ação destes pré-tratamentos.

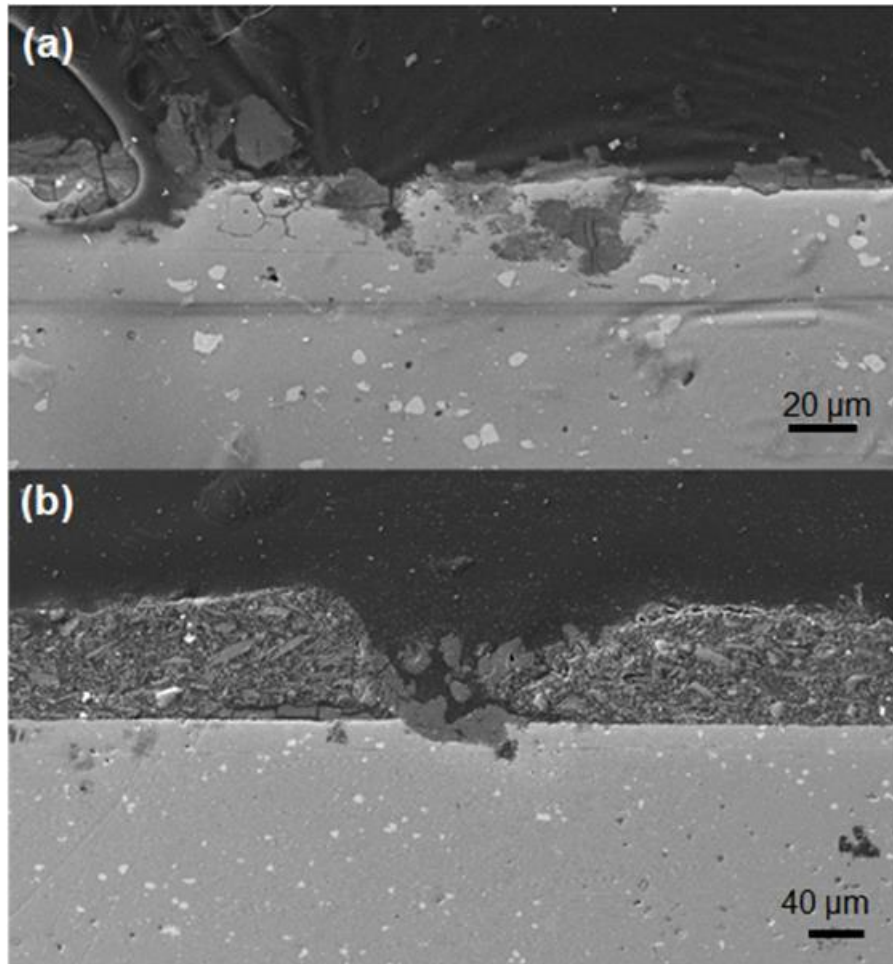


**Figura 3: Percentual de área corroída da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida a diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.**

#### *Análise microscópica das placas após ensaios acelerados de corrosão*

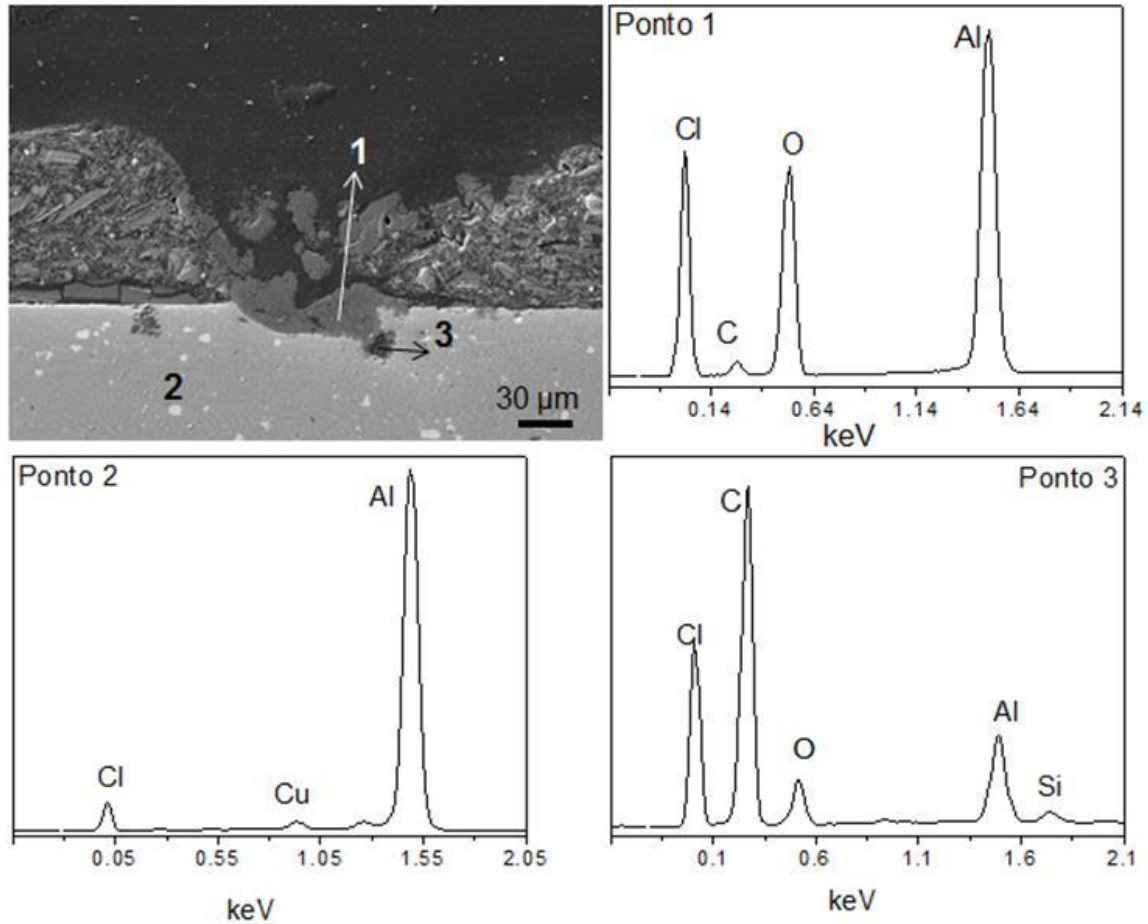
Análises de MEV da sessão transversal da liga de alumínio polida e revestida com a pintura epóxi comercial e da liga de alumínio revestida com 3V e com a pintura epóxi comercial após 30 dias de ensaios acelerados de corrosão são apresentadas na Figura 4.

A camada de pintura não é mais visível nas imagens da MEV da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (Figura 4a). Nesta imagem pode-se perceber que a corrosão da liga em algumas regiões atinge a profundidade de 20  $\mu\text{m}$ . Na imagem da região em torno do risco vertical da liga de alumínio revestida com 3V e com pintura epóxi comercial (Figura 4b) pode ser constatado que o eletrólito se infiltrou abaixo da camada de pintura, provavelmente, devido à hidrólise das ligações metalosiloxano permitindo um acesso direto ao substrato metálico.



**Figura 4:** Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (a) e da liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (b) após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão.

Após o aumento da Figura 4b referente ao sistema 3V/epóxi foi realizada a análise de EDX (Figura 5). Os espectros de EDX das estruturas de coloração acinzentada (ponto 1) revelaram que correspondem a produtos de corrosão, geralmente,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  e  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  [8]. O ponto 2 corresponde a liga de alumínio 2024 e o ponto 3 a uma zona na qual a resina utilizada para embutir as amostras é detectada. Possivelmente, a preparação da amostra danificou esta zona. Nas imagens de microscopia óptica não foi observado a degradação do sistema 3V/epóxi após 30 dias de ensaios acelerados. Assim fica evidenciada a importância da realização de MEV/EDX na caracterização dos sistemas submetidos ao processo de pintura.

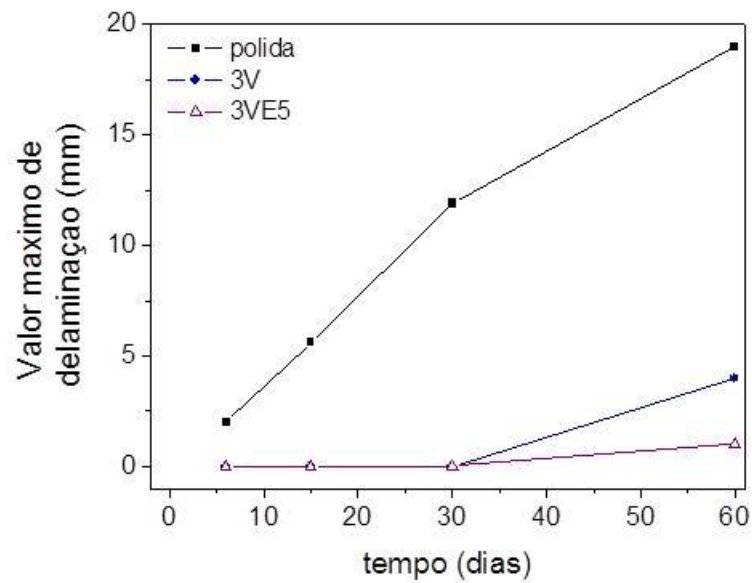


**Figura 5:** Microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial após 30 dias de submissão aos ensaios acelerados de corrosão e os respectivos espectros de EDX de diferentes pontos da imagem.

#### *Ensaio de adesão*

A influência do pré-tratamento da liga de alumínio com os filmes 3V e 3VE5 na adesão da tinta epóxi comercial foi avaliada através de dois métodos. O primeiro consiste de testes de adesão a seco e após a imersão em solução 3,5% NaCl (adesão úmida) utilizando o método pull-off. O segundo corresponde à medida da distância de delaminação da pintura a partir da falha artificial produzida na superfície após a imersão. Na Figura 6 é apresentada a máxima distância na qual a pintura foi delaminada em cada lado do risco vertical em função do tempo de imersão para os três sistemas estudados.





**Figura 6: Valor máximo de delaminação da liga de alumínio revestida com tinta epóxi submetida a diferentes pré-tratamentos após os ensaios de corrosão acelerada.**

Os dados apresentados na Figura 6 evidenciam a melhor adesão dos sistemas previamente revestidos com camada de sol-gel, sendo que o pré-tratamento com 3VE5 foi o mais eficiente. Resultados similares foram encontrados através do método de pull-off. A análise dos dois métodos revela que os filmes 3V e 3VE5 atuam como promotores de adesão da tinta epóxi comercial.

#### *Ensaio eletroquímico*

O comportamento eletroquímico dos quatro sistemas de pintura foi acompanhado através de EIS. Os diagramas de Bode obtidos após 40, 160, 200 e 300 dias são apresentados nas Figuras 7 e 8.

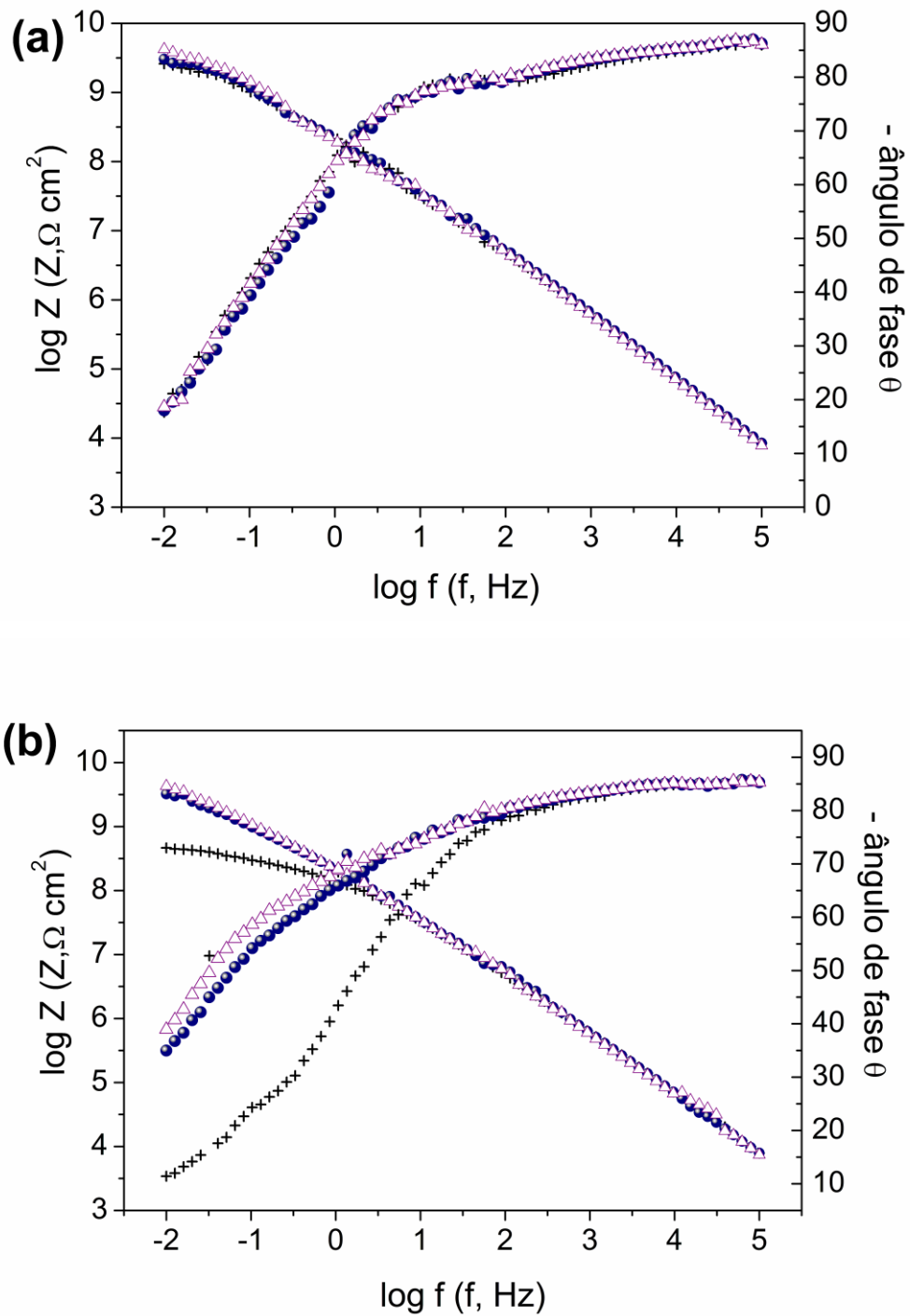


Figura 7: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (•), liga de alumínio revestida com 3VE5 e pintura epóxi comercial ( $\Delta$ ) após 40 dias (a) e 160 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%.

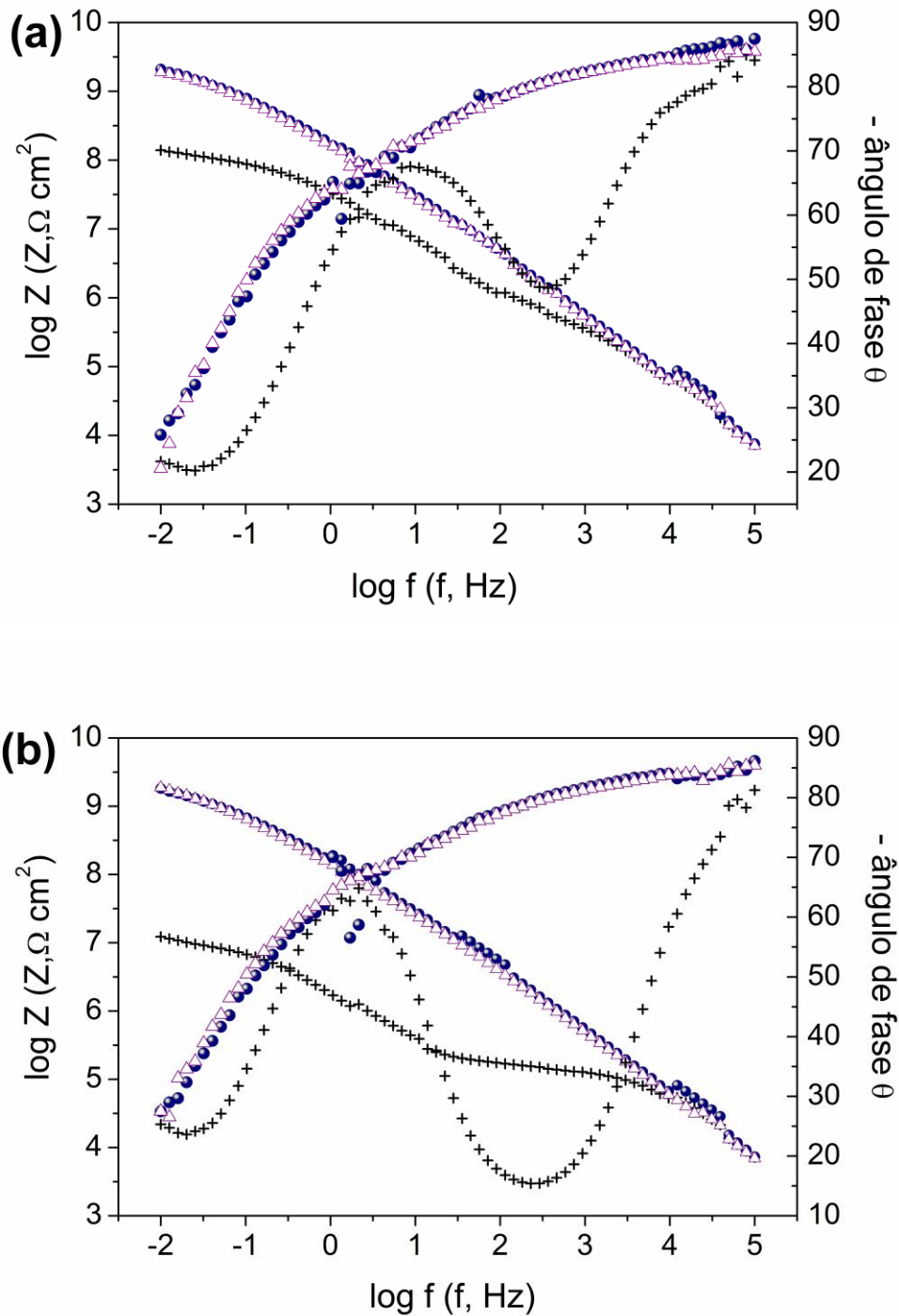


Figura 8: Diagramas de Bode da liga de alumínio somente polida e revestida com a pintura epóxi comercial (+), liga de alumínio revestida com 3V e pintura epóxi comercial (■), liga de alumínio revestida com 3VE5 e pintura epóxi comercial (●) após 220 dias (a) e 300 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%.

Os diagramas para os sistemas 3V/epóxi e 3VE5/epóxi são caracterizados por um processo de relaxação num amplo intervalo de frequência em todos os tempos avaliados, não sendo possível detectar separadamente o processo de relaxação devido ao filme sol-gel. Este processo de relaxamento observado pode ser associado principalmente à resistência dos poros revestimento orgânico e capacitância do filme intacto. A elevada espessura da camada de pintura pode ser a responsável pela não detecção dos outros processos de relaxação. O módulo de impedância total alcança  $10^{9.5} \Omega \text{ cm}^2$  para a liga pré-tratada com filme sol-gel e pré-tratada com filme sol-gel e ácido fosfônico após 160 dias de imersão. Entretanto, com o aumento do tempo de imersão uma diminuição do módulo de impedância total e após 220 dias e 300 dias atinge  $10^{8.5} \Omega \text{ cm}^2$  e  $10^{7.9} \Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente.

Para a liga polida e revestida com epóxi o valor de módulo total de impedância é de  $10^{8.5} \Omega \text{ cm}^2$ , após 160 dias, uma ordem de grandeza inferior aos demais sistemas. Neste tempo de imersão deve ocorrer a penetração de eletrólito até a interface metal/tinta resultando na queda do módulo de impedância total. Em tempos de imersão menores a liga polida e revestida com epóxi apresenta um comportamento muito semelhante às outras amostras (Figura 7a). Após 220 dias, pelo menos três processos de relaxação são visíveis no diagrama de Bode da liga polida e revestida com epóxi e o módulo de impedância total diminui para  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  e passado 300 dias atinge  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ , revelando a degradação do sistema de pintura. Neste tempo de imersão de íons cloreto, água e oxigênio e cloreto penetram através do revestimento de epóxi e atingem a superfície da liga de alumínio resultante na queda do módulo de impedância, o que não acontece com a amostra pré-tratada com filmes sol-gel. Os resultados obtidos demonstram a eficaz ação dos filmes VTMS/TEOS e VTMS/TEOS/EDTPO como promotores de adesão e sua ação anticorrosiva.

## Conclusões

O filme sol-gel (VTMS / TEOS), adequadamente modificado com grupos fosfônicos (EDTPO), apresenta uma excelente adesão ao substrato metálico, bem como boa aderência com a camada exterior de epóxi, a qual resulta numa corrosão melhorada resistência. Os ensaios de corrosão acelerada apresentaram melhores resultados com o emprego de sistemas de duas camadas (sol-gel e epóxi), o que foi evidenciado pela menor formação de bolhas em comparação com a amostra controle baseadas no sistema de monocamada (AA2024 / epóxi). Os dados de EIS indicaram que o revestimento sol-gel / epóxi é mais eficaz na proteção contra a corrosão, o que é concordante com os ensaios de corrosão acelerada. No entanto as diferenças do sistema contendo ou não ácido fosfônico não foram detectadas. A presença de uma camada muito fina de filme sol-gel é essencial para a boa adesão do primário de epóxi, e também atua como um revestimento de barreira para a penetração de íons de cloreto.

## Referências bibliográficas

- (1) MEIS, N.N.A.H., VAN DER VENA, L.G.J., VAN BENTHEM, R.A.T.M., DE WIT, G. Extreme wet adhesion of novel epoxy-amine coating on aluminum alloy 2024-T3. Progress in Organic Coating, v.77, p. 176-183, 2014.
- (2) BARD, A.J., STRATMANN, M., FRANKEL, G.S. Corrosion and oxide films, in:Encyclopedia of Electrochemistry, Wiley VCH, Weinheim, 2006.

- (3) WU, K.H. CHAO, C.M., YEH, T.F., CHANG, T.C. Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy. *Surface & Coating Technology*, v.20, p.5782–5788, 2007.
- (4) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., BAIBICH, I.M., BUTLER, I.S., ARMELIN, E., ALEMÁN, C., AZAMBUJA, D.S. Improving the corrosion performance of hybrid sol-gel matrix by modification with phosphonic acid. *Progress in Organic Coatings*, v.80, p.49–58, 2015.
- (5) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMÁN, C., AZAMBUJA, D.S. Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection *Corrosion Science*, v.60, p. 173–180, 2012.
- (6) DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMÁN, C., AZAMBUJA, D.S. A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosphonic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy *Applied Surface Science*, v.273, p. 758–768, 2013.
- (7) BUCHHEIT, R.G., MARTINEZ, M.A., MONTES L.P. Evidence for Cu Formation by Dissolution and Dealloying the Al<sub>2</sub>CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments. *Journal of Electrochemical Society* v.147, p.119-124, 2000.
- (8) ZHU, D., VAN OOIJ, W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection *Corrosion Science, Oxford*, v. 45, p. 2177-2197, 2003.