

Mercaptopropiltrimetoxisilano para la protección de acero
Cecilia Deyá
Calle 52 entre 121 y 122, La Plata (B12900AYB) Argentina
Investigadora CONICET, JTP UNLP
estelectro2@cidepint.gov.ar

RESUMEN

Los pretratamientos para metales son utilizados a fin de proteger el metal de la corrosión en forma temporaria o bien para promover la adhesión entre el sustrato y la pintura que lo protegerá durante su vida útil. Tradicionalmente se usaban cromatos para estos fines, pero en la actualidad y debido a la toxicidad de los compuestos de Cr(VI) se está estudiando su reemplazo por silanos del tipo γ -aminopropiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, etc.

El objetivo de este trabajo fue el de estudiar la protección anticorrosiva brindada por películas de mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) aplicadas sobre acero. Se estudiaron variables de preparación (tiempo de hidrólisis: 24 y 48 horas) del silano en solución metanol/agua (1,5/1 en volumen; pH = 4) y variables de curado (tiempo y temperatura: 10 minutos a 80°C ó 1 h a 100°C) de la película aplicada sobre el sustrato.

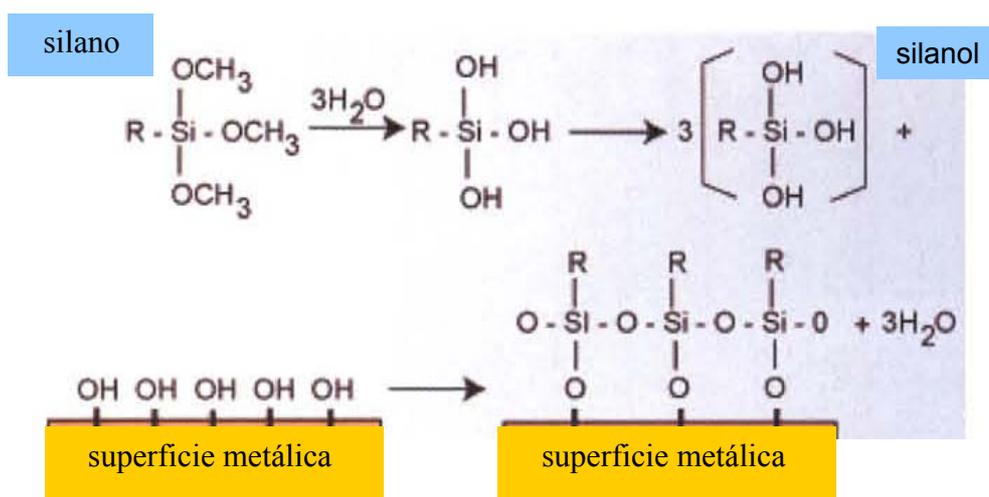
A fin de evaluar las características de las películas formadas se hicieron ensayos de espectroscopía infra-roja con transformada de Fourier y se observaron las superficies pretratadas con microscopía electrónica de barrido. La protección anticorrosiva brindada por las diferentes películas fue estudiada mediante ensayos electroquímicos de curvas de polarización lineal, modo Tafel, en solución de NaCl 0,5M y medidas de potencial de corrosión y curvas de polarización lineal con cálculo de resistencia a la polarización en solución de NaCl 0,05M.

Los mejores resultados se obtuvieron con el pretratamiento de silano hidrolizado durante 48 horas independientemente de las condiciones de curado ensayadas.

ANTECEDENTES

Los pretratamientos para metales son utilizados a fin de proteger el metal de la corrosión en forma temporaria o bien para promover la adhesión entre el sustrato y la pintura que lo protegerá durante su vida útil ⁽¹⁻⁴⁾. Tradicionalmente se usaban cromatos para estos fines, pero en la actualidad y debido a la toxicidad de los compuestos de Cr(VI) se está estudiando su reemplazo por silanos del tipo γ -aminopropiltrimetoxisilano ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), glicidoxipropiltrimetoxisilano ($\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), mercaptopropiltrimetoxisilano ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), etc, de fórmula general $\text{R-Si}-(\text{R}'\text{O})_3$, siendo R una cadena carbonada, funcionalizada o no y R'O un grupo etoxi o metoxi, fácilmente hidrolizable. Estos silanos forman una película protectora sobre el sustrato ya que se adhieren al mismo mediante enlaces covalentes del tipo Si-O-Metal formados por los productos de la hidrólisis de los grupos R'O- y la película de oxi-hidróxidos presente en el metal ⁽⁵⁾ (Figura 1).

Figura 1. Esquema de reacción de los silanos



La aplicación de la película de silano sobre el metal a proteger puede llevarse a cabo de diversas maneras, teniendo en cuenta variables como tiempo y pH de hidrólisis del silano, agregado de aditivos y/o dopantes, forma de aplicación de la solución, tiempo y temperatura de curado, etc. La selección de las variables de pretratamiento es importante en tanto de éstas depende las características finales de la película a obtener y, por lo tanto, de la protección ha alcanzado. Por ejemplo, del tiempo y del pH de hidrólisis dependerá la cantidad de grupos $\text{R}'\text{O-}$ hidrolizados y capaces de interaccionar con la superficie metálica^(6,7); del tiempo y temperatura de curado, dependerá la estabilidad de la película final^(8,9). Además, el espesor de la película obtenida puede variarse según el número de aplicaciones de la solución de silano sobre la probeta⁽⁸⁾.

El objetivo de este trabajo fue el de estudiar la protección anticorrosiva brindada por películas de mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) aplicadas sobre acero. Se estudiaron como variables de preparación el tiempo de hidrólisis de la solución de silano, el tiempo y la temperatura de curado y el número de aplicaciones de la solución de silano.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La suspensión de silano fue preparada disolviendo 1,3ml de MTMO en 1,9ml de una solución metanol/agua (1,5/1 en volumen) a la cuál se le había ajustado el pH a 4 con ácido acético. La suspensión obtenida se agitó durante 24 ó 48 horas a fin de lograr la hidrólisis y solubilización del silano. Transcurrido el tiempo de hidrólisis, se agregaron 28,4ml de la misma solución metanol/agua. Finalmente, chapas de acero SAE 1010 arenado de 2,5 x 5,0cm fueron sumergidas en la solución durante 1 min. Una vez retiradas, las probetas fueron curadas a 100°C durante 1 h o bien a 80°C durante 10 min, en estufa. El proceso se repitió 2 ó 3 veces para obtener películas de mayor espesor. La selección de las condiciones de curado se debe a diferentes recomendaciones bibliográficas^(10,11). En la tabla 1 se muestran las condiciones de preparación de las diferentes películas.

Tabla 1. Variables de los pretratamientos

Pretratamiento	Tiempo de hidrólisis	Condiciones de curado	Número de aplicaciones
X2	24	100°C, 60 min	2
X3	24	100°C, 60 min	3
Z2	24	80°C, 10 min	2
Z3	24	80°C, 10 min	3
C2	48	100°C, 60 min	2
C3	48	100°C, 60 min	3
F2	48	80°C, 10 min	2
F3	48	80°C, 10 min	3

A fin de caracterizar las películas, se obtuvieron espectros infra-rojos con transformada de Fourier de las soluciones aplicadas sobre vidrio y curadas en las diferentes condiciones.

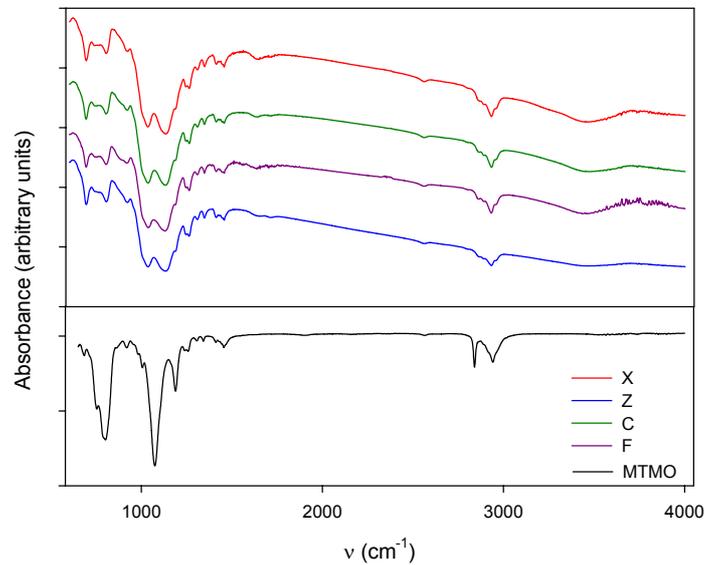
La protección anticorrosiva brindada por las películas fue estudiada mediante ensayos electroquímicos de curvas de polarización lineal, modo Tafel, en solución de NaCl 0,5M empleando además un contraelectrodo de platino (CE) y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). El área expuesta fue de 0,42cm².

Se realizaron también medidas de potencial de corrosión y curvas de polarización lineal con cálculo de resistencia a la polarización en solución de NaCl 0,05M. Para ello, se delimitaron áreas de 1,5cm², y se emplearon un ECS, en el primer caso y el mismo ECS y un CE en el caso de las curvas de polarización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

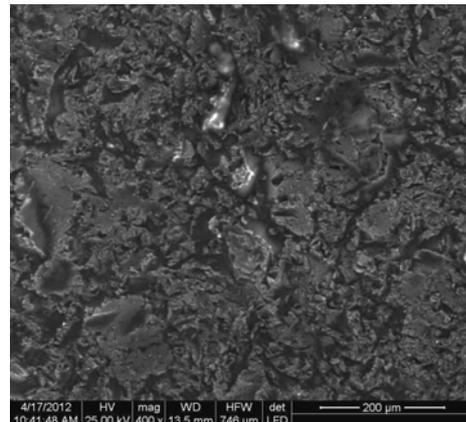
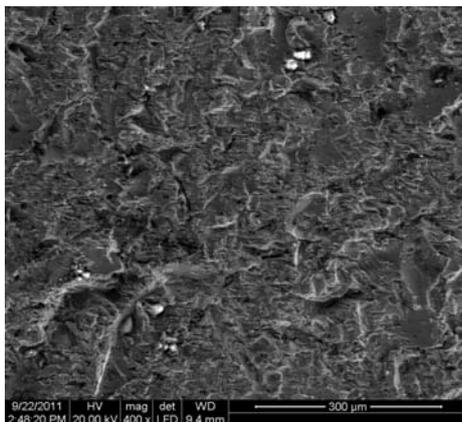
Los espectros infrarrojos de las diferentes películas junto con el correspondiente espectro del MTMO se muestran en la Figura 2. Puede observarse en dicha figura que existen diferencias en la estructura de las películas curadas y el silano. Las bandas del silano correspondientes a enlaces de los grupos SiOCH₃ (1190cm⁻¹, 1089cm⁻¹) no aparecen en las películas mientras que si aparecen bandas a 1113 y 1041cm⁻¹, correspondientes a enlaces SiOSi indicando la pérdida de los grupos metoxi y la formación de estos últimos ⁽¹²⁾. Además, se observa la pérdida de intensidad en las bandas a 2836 y 2942 cm⁻¹ ⁽¹²⁾, que indicaría una pérdida parcial de la cadena carbonada que contiene al grupo tiol (comprobado posteriormente mediante análisis EDAX). El grupo tiol se caracteriza por una banda a 2568 cm⁻¹, pero es débil y difícil de observar ⁽¹²⁾. No existen diferencias apreciables entre los espectros de las diferentes películas.

Figura 2. Espectros infrarrojo de las películas curadas y del MTMO



La Figura 3 corresponde a las microfotografías de la estructura de la película formada luego de los pretratamientos Z2 (Figura 3.a) y F3 (Figura 3.b). Como puede verse, ambas muestran una estructura que cubre la superficie del acero en forma homogénea; en ninguno de los 2 casos aparecen grietas. El análisis EDAX realizado sobre la superficie confirma la presencia de silano polimerizado (C: 12, O 10, Si 16, S 10, Fe 52 % en peso) ya que la relación atómica C/Si/O es de 1,9/1/1,1 mientras que la relación teórica correspondiente al silano sin polimerizar es 6/1/3. Además, se observa una pérdida parcial de la cadena carbonada ya que la relación S/Si, que en el silano es 1/1 resulta ser 0,5/1.

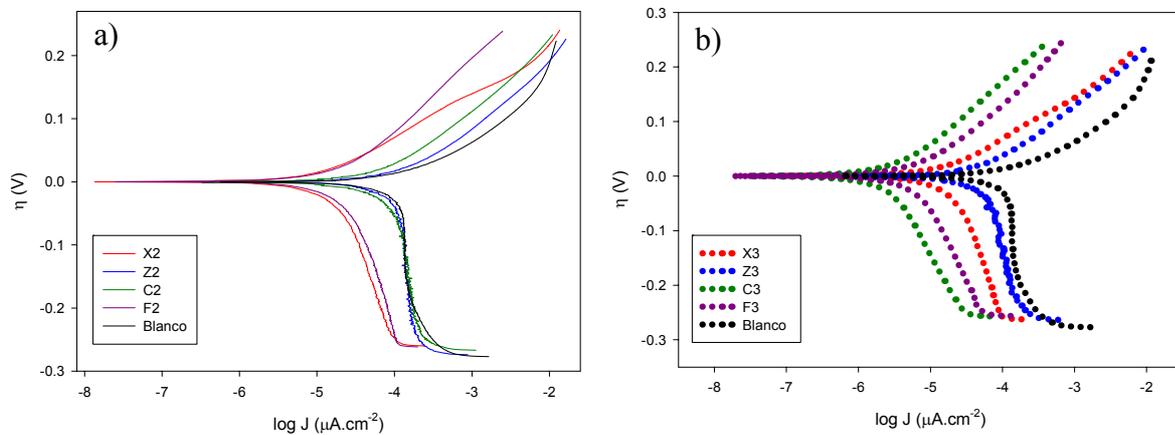
Figura 3. Microfotografía de la película de silano depositada sobre acero (400x)
a) pretratamiento Z2 y b) pretratamiento F3



Las curvas de polarización, modo Tafel, (Figuras 4.a y 4.b) muestran que todos los pretratamientos disminuyen la corriente anódica. Sin embargo, en el caso de las películas de menor espesor, sólo los pretratamientos X2 y F2 disminuyen la corriente catódica en

aproximadamente un orden de magnitud mientras que en el caso de las películas de mayor espesor, todos los pretratamientos disminuyen la corriente de catódica. En el caso del pretratamiento C3, la disminución es casi de 2 órdenes de magnitud.

Figura 4. Curvas de polarización (modo Tafel) del acero pretratado con MTMO luego de 2 horas de inmersión en NaCl 0,5M
a) pretratamiento con 2 aplicaciones b) pretratamiento con 3 aplicaciones



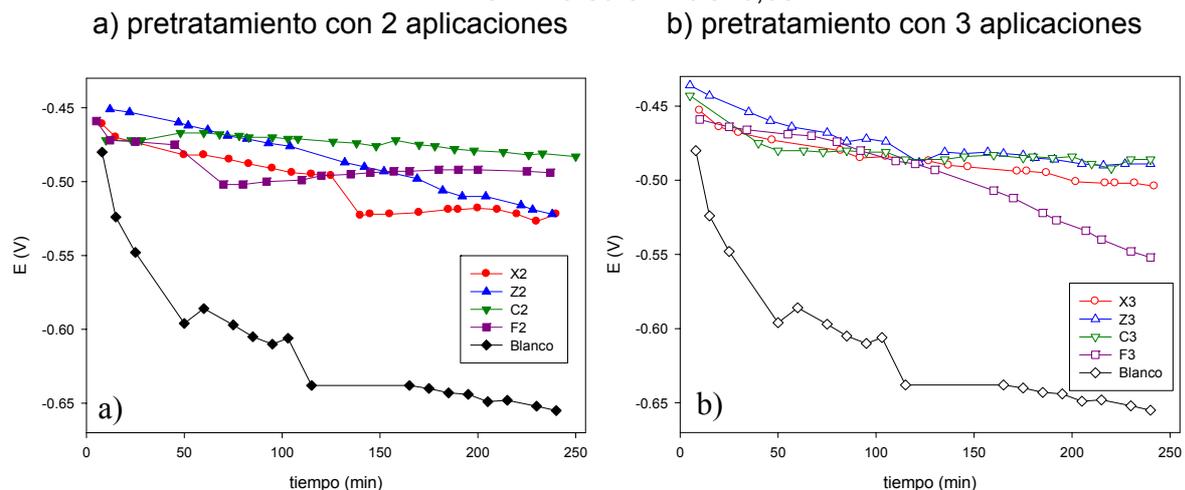
En la tabla 2 se muestran los valores de corriente de corrosión calculada a partir de las rectas de Tafel trazadas sobre las curvas de polarización. Estos valores muestran que, en general, a mayor espesor, menor corriente de corrosión y a mayor tiempo de hidrólisis, mayor protección. Además, cuando el tiempo de hidrólisis es corto y el tiempo y la temperatura de curado mayores, la protección brindada también es mayor. Sin embargo, a mayores tiempos de hidrólisis se obtienen protecciones similares (con 3 aplicaciones) en las 2 condiciones de curado estudiadas. Esto puede deberse a un mayor número de enlaces SiOSi formados en el caso de tiempos largos de hidrólisis debido a un mayor número de grupos SiOH disponibles para reaccionar. Cuando la cantidad de grupos SiOH formados es menor (tiempo de hidrólisis corto), son necesarias condiciones más agresivas de curado para lograr los entrecruzamientos entre los silanoles.

Tabla 2. Velocidad de corrosión, potencial de corrosión y resistencia a la polarización del acero pretratado

Pretratamiento	Velocidad de corrosión (μAcm^{-2})	Potencial de corrosión (mV)	Resistencia a la polarización ($\text{k}\Omega\text{.cm}^2$)
X2	15,2	-496	2,0
X3	7,1	-487	4,6
Z2	199,4	-480	1,2
Z3	73,0	-488	5,5
C2	101,0	-473	4,2
C3	3,7	-486	16,5
F2	28,33	-496	2,7
F3	5,2	-489	6,0
Blanco	87,9	-643	0,2

En la Figura 5 se observan las variaciones del potencial de corrosión de los paneles de acero con los distintos pretratamientos. Puede observarse que todos los pretratamientos realizados desplazan el potencial de corrosión del acero hacia valores más positivos, aproximadamente 100 mV. Además, mientras que el potencial del acero sin pretratar alcanza valores de -610mV luego de 90 min de ensayo, el acero pretratado no alcanza ese valor durante el tiempo de ensayo. Es de destacar el comportamiento del acero con el pretratamiento F3 que va disminuyendo su potencial de corrosión en forma constante durante todo el ensayo hasta alcanzar el valor de -552mV, el más negativos de los potenciales del acero pretratado. En cambio, el acero con el pretratamiento F2 alcanza el valor de -500 mV luego de una hora de inmersión y se desplaza levemente hacia valores más positivos al transcurrir el tiempo.

Figura 5. Evolución del potencial de corrosión en función del tiempo del acero pretratado con MTMO inmerso en NaCl 0,05M



CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, es posible proteger el acero mediante la formación de una película de mercaptopropiltrimetoxisilano sobre la superficie del mismo. La estructura química de las películas formadas sobre acero arenado y la morfología de las mismas, es independiente del tiempo de hidrólisis de la solución y de las condiciones de curado.

El mejor comportamiento anticorrosivo de los pretratamientos se logra con las películas de mayor espesor, probablemente debido a que la repetición del proceso depósito de película-curado logra cubrir tanto los valles como los picos de la superficie metálica, evitando la exposición de éstos al medio agresivo. El tiempo de hidrólisis de la solución y las condiciones de curado son también factores a tener en cuenta para lograr una buena protección. Películas obtenidas luego de 48 horas de hidrólisis protegen el acero mejor que las obtenidas con 24 horas de hidrólisis y mientras que en este último caso la mejor protección se obtiene con un curado de 1h a 100°C, en el primer caso el grado de protección es independiente de las condiciones de curado estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. M.N. Sathyanarayana, M. Yaseen, "Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate", *Progress in Organic Coatings* 26 (1995) 275-3 13.
2. I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, "Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces", *Progress in Organic Coatings* 34 (1998) 1-12.
3. W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview", *TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Volume 10, Number 6, Diciembre (2005), 639-664.
4. P. Walker, "Silane and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology en Handbook of Adhesive Technology", 2003. A. Pizzi y K. L. Mittal, editores.
5. B. Chico, D. de la Fuente, M. L. Pérez, M. Morcillo, "Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems", *Journal of Coating Technology and Research* 9 (2012) 3-13.
6. J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagen, B. Carlson, D. Bernard, M. S. Donley, "Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications", *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 217-225.
7. E. Petrie, Adhesion & bonding. "Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates", *Metalfinishing*, July/August 2007, 85-93.
8. W. E.G. Hansal, S. Hansal, M. Pflzler, A. Kornherr, G. Zifferer, G. E. Nauera, "Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces", *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3056- 3063.
9. B. Chico, J.C. Galván, D. de la Fuente, M. Morcillo, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates", *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 45-53
10. M-A. Chen, X-B. Lu, Z-H. Guo, R. Huang, "Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane film on copper", *Corrosion Science* 53 (2011) 2793-2802.
11. U. Bexell, T. M. Grehk, "A corrosion study of hot-dip galvanized steel sheet pre-treated with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane", *Abstract Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4734-4742.
12. F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, M. DalColle, "The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper", *Corrosion Science* 49 (2007) 1570-1583.