

## **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E QUÍMICA DE UM SISTEMA COMPOSTO POR UM PRÉ-TRATAMENTO A BASE DE FILMES HÍBRIDOS E UM ACABAMENTO COM RESINA POLIURETÂNICA SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO 7075 UTILIZADA NO SETOR AERONÁUTICO**

G. Gobbi<sup>1a</sup>, T. Giacomelli<sup>1b</sup>, B. Piazza<sup>1c</sup>, L. P. Zini<sup>1,d</sup>, A. J. Zattera<sup>1e</sup>, S. R. Kunst<sup>1f</sup>,  
1. University of Caxias do Sul – UCS/ Graduate Program in Processes and  
Technologies Engineering, Caxias do Sul – RS, Brazil.

<sup>a</sup>ggobbi1@hotmail.com

### **RESUMO**

A liga de alumínio 7075 é uma das mais importantes para engenharia e tem sido amplamente utilizada no setor aeronáutico, contudo, o seu desempenho pode ser prejudicado devido à ação da corrosão. Neste sentido, os precursores alcoóxidos têm apresentado propriedades protetivas quando comparados aos sistemas não ecologicamente corretos, como o Cr<sup>6+</sup> e fosfatos, atuando como barreira física que impede a ação de espécies agressivas, evitando o processo corrosivo da liga de alumínio 7075 e promovendo uma boa adesão ao revestimento orgânico subsequente. Além disso, este revestimento a base de resina poliuretânica (PU) que apresenta alta resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas é aplicado no sistema aeronáutico, em sua maioria, são isolantes e higroscópicos e apresentam propriedades anticorrosivas elevadas. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar o sistema de pintura quanto ao desempenho dos testes mecânicos e químico da tinta PU como revestimento sobre os filmes híbridos alcoóxido 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) aplicados sobre substrato de alumínio, liga 7075, em mono e dupla camada e curados em 60 °C e 120 °C. Os corpos de prova confeccionados foram submetidos aos testes de impacto, flexibilidade, aderência, dureza, brilho, espessura de camada e névoa salina. Resultados preliminares indicam um melhor desempenho mecânico para o revestimento aplicado sobre silano dupla camada e curado a 120 °C.

**Palavras-chave:** silano, alumínio, tinta, corrosão, proteção.

## INTRODUÇÃO

O uso das ligas de alumínio AA 7075 na aviação se devem ao fato de possuírem boas resistências mecânica, de corrosão, à temperatura elevada, por isso é ideal para peças que sofrem grande estresse, com tudo, um dos pontos que podem ser melhorados dessa liga é a corrosão localizada (por pites) (1). Desta maneira, existe a necessidade de proteger as estruturas construídas com essa liga de maneira a minimizar a incidência destes fenômenos. Sendo assim, um dos fatores-chave para a segurança estrutural de uma aeronave consiste em um bom sistema de revestimento para evitar ou minimizar a ocorrência da corrosão generalizada.

Um sistema de revestimento típico, atual, para um avião é compreendido de três camadas individuais, porém há estudos sendo realizados com o objetivo de elaborar uma única camada de silano e tinta (superprimer), otimizando o processo de pintura industrial. Os revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação. Um método de aplicação deste sol-gel é o dip-coating, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada [5 – meu plano trabalho].

Surgindo como uma alternativa muito promissora para substituir às camadas a base de cromatos, as quais possuem efeito tóxico e carcinogênico, emergiram os revestimentos silanos. Os quais atendem as questões ambientais e de aderência, contudo, a questão resistência a corrosão pode ser comparada aos cromatos quando adicionado inibidor de corrosão (2, 3).

Os revestimentos poliméricos orgânicos são comumente utilizados para separar superfícies metálicas de meios corrosivos. Entretanto, esse tipo de revestimento, em sua maioria, é isolante e higroscópico, e apresenta-se com propriedades anticorrosivas limitadas. Para incrementar as propriedades dos revestimentos, utilizam-se aditivos e cargas em sua composição. As propriedades finais do revestimento são definidas, principalmente, pelo tipo de resina, cargas, solventes e aditivos utilizados na formulação (4, 5, 6 e 7).

De um modo geral, a resistência dos revestimentos orgânicos é limitada, dependendo da espessura da camada de filme aplicada, do tipo de substrato, de revestimento e a interface metal/revestimento, do meio em que se encontra, além de que os revestimentos orgânicos podem apresentar permeabilidade à  $H_2O(l)$ ,  $O_2$  e a íons (8, 5, 6).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação das amostras, aplicação do pré-tratamento e do revestimento

A liga de Alumínio 7075 foi fornecida pela empresa Metalthaga com as dimensões 160 x 120 x 5 mm. Para a aplicação do silano e realização dos ensaios, as amostras foram cortadas em:

- 16 corpos de prova de 80 x 60 x 5 mm, para os ensaios de aderência, espessura de camada, brilho e névoa salina;
- 16 corpos de prova de 20 x 60 x 1 mm, para os ensaios de flexibilidade e impacto.

Primeiramente as peças foram lixadas com lixa d'água de granulometria P1000 e em seguida, limpas com acetona. Para o desengraxe, preparou-se um banho de água e detergente (proporção 5:1), à uma temperatura de 70 °C por 15 min. Após o desengraxe, as peças foram lavadas com água deionizada, novamente limpas com acetona e por fim água corrente.

Os precursores de silano utilizados foram:

- MAP: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si);
- TEOS: Tetraetoxisilano (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si);

Nas seguintes proporções:

- a. 10% TEOS
- b. 15% MAP
- c. 15% Água
- d. 60% Álcool Etílico

Após uma hidrólise de 24 horas, o silano pode ser aplicado.

As chapas de alumínio 7075 foram imersas no silano em um ângulo de 90° e após 1 minuto foram retiradas, também a um ângulo de 90°, com uma velocidade constante de 2,5 cm/min, as amostras ficaram em temperatura ambiente por aproximadamente 40 minutos antes de serem colocadas na estufa, as temperaturas de 60 °C e 120 °C, por 1 hora.

Para dupla camada, as amostras retiradas da estufa descansaram por 15 minutos, em temperatura ambiente, antes da aplicação da segunda camada.

Deixou-se as amostras “descansando” por 48 horas para posterior aplicação do revestimento.

A aplicação do revestimento poliuretânico catalisado na proporção de 2 x 1 x

1, tinta, catalisador e diluente respectivamente, foi aplicado em 3 demãos, com viscosidade de aplicação de 12,5 segundos em Copo Ford 4. As amostras foram fixadas em um painel para que a aplicação, utilizando pistola de caneco e ar comprimido, fosse realizada todas na mesma aplicação. A cura se deu e estuda, após um flash-off de 15 minutos, por 30 minutos a 60 °C.

### Caracterização das amostras

As amostras foram submetidas aos seguintes ensaios:

O ensaio de flexibilidade é feito pelo método de mandril cônico, conforme a norma ASTM D522M-13, no equipamento Gardner Conical Mandrel, da BYK Gardner. A amostra é submetida a um ângulo de aproximadamente 135°, com uma força de aplicação constante durante o procedimento.

O ensaio de impacto foi realizado conforme a norma ASTM D2794, no equipamento Gardner Impact Tester, da BYK Gardner, utilizando força de 2kg/20cm (direto) e 2kg/10cm (reverso).

A norma ASTM D523, foi utilizada para conferir o brilho das amostras.

O ensaio de aderência segue o método B da norma ASTM D3359, utilizando o aparato de teste em grade.

A Dureza Lápis foi realizada conforme a norma ASTM D3363, onde os lápis utilizados seguem a seguinte escala de dureza:

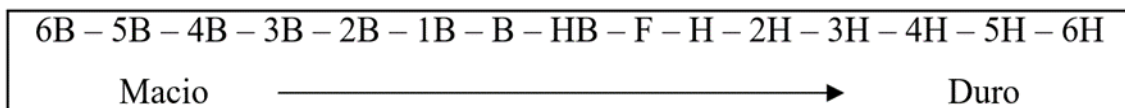


Figura 1: Escala de dureza lápis.

Para o teste, o lápis é posicionado à 45° e empurrado para longe do operador, por uma distância de aproximadamente 6 mm. O processo começa com o lápis de maior dureza (6B) até o de menor dureza (6H).

A medição de espessura de camada seca foi realizada em todas as amostras, fazendo uma média dos 5 pontos medidos por amostra, conforme a norma NBR 10443.

O ensaio químico foi o Teste de Salt Spray segundo a norma ASTM B117-07, a qual menciona temperatura de vapor de 35 °C e temperatura do saturador de 45 °C. O grau de corrosão foi avaliado segundo a norma ASTM D610 e, a migração subcutânea segundo a norma NBR MB 787.

A Tabela 1 apresenta a descrição das adotada para identificar as amostras.

Tabela 1– Nomenclatura adotada para descrever as amostras.

**Amostra**

**Descrição**

<b>Mono-60</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de e curado a 60°C + Revestimento PU	mono camada
<b>Mono-120</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de e curado a 120°C + Revestimento PU	mono camada
<b>Dupla-60</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de e curado a 60°C + Revestimento PU	dupla camada
<b>Dupla-120</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de e curado a 120°C + Revestimento PU	dupla camada

---

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os resultados de flexibilidade para os sistemas estudados. As amostras que não apresentaram ruptura do sistema de pintura foram as amostras Dupla-120, o que indica uma excelente adesão substrato – silano e silano – revestimento (9). A amostra Mono-120 em uma das amostras também mostrou boa a flexibilidade.

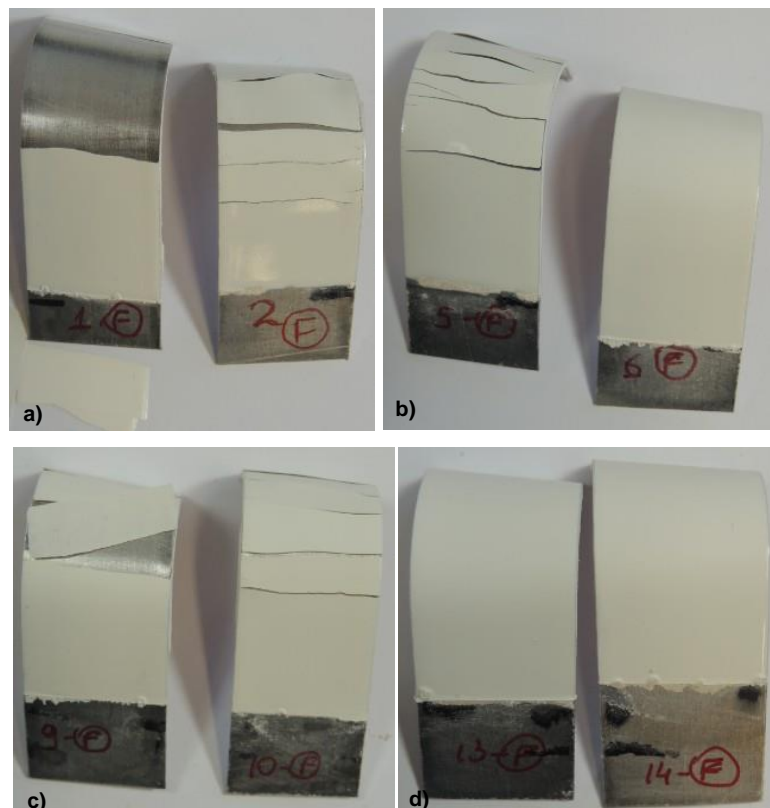


Figura 1 - Resultado do ensaio de flexibilidade para todos os sistemas, realizados em duplicata sendo: (a) Mono-60; b) Mono-120; (c) Dupla-60 e (d) Dupla-120.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de impacto para os sistemas estudados. As amostras sofreram força de 2kg/20cm (direto) e 2kg/10cm (reverso), sendo possível verificar que as amostras curadas a 60 °C (a; c) foram mais atingidas, indicando uma não reticulação das cadeias do silano a essa temperatura (10, 11).

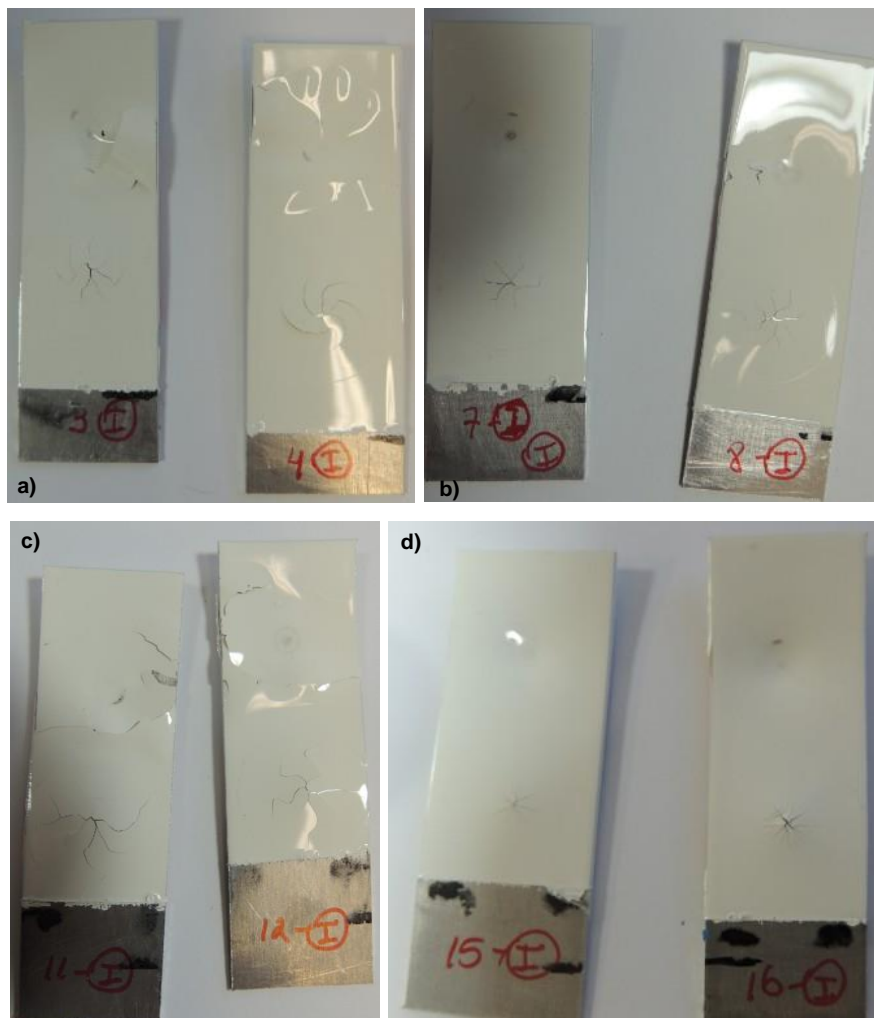


Figura 2 - Resultado do ensaio de impacto para todos os sistemas, realizados em duplicata sendo: (a) Mono-60; b) Mono-120; c) Dupla-60 e d) Dupla-120.

A figura 3 abaixo, apresenta as imagens obtidas após o ensaio de aderência. É evidente a diferença entre os sistemas curados com temperaturas diferentes, isto é, os sistemas curados a 60 °C (a; c) não apresentaram boa aderência e, os sistemas curados a 120 °C (b; d) apresentaram excelente aderência. Autores destacam que um aumento de reações de crosslinking reduzem a reatividade dos componentes e como resultado tornam o filme mais denso o que desfavorece a adesão com camadas subsequentes ou com o substrato (12, 13).

Alguns autores justificam um melhoramento nas propriedades mecânicas devido a formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas da resina (14,

15,

16).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

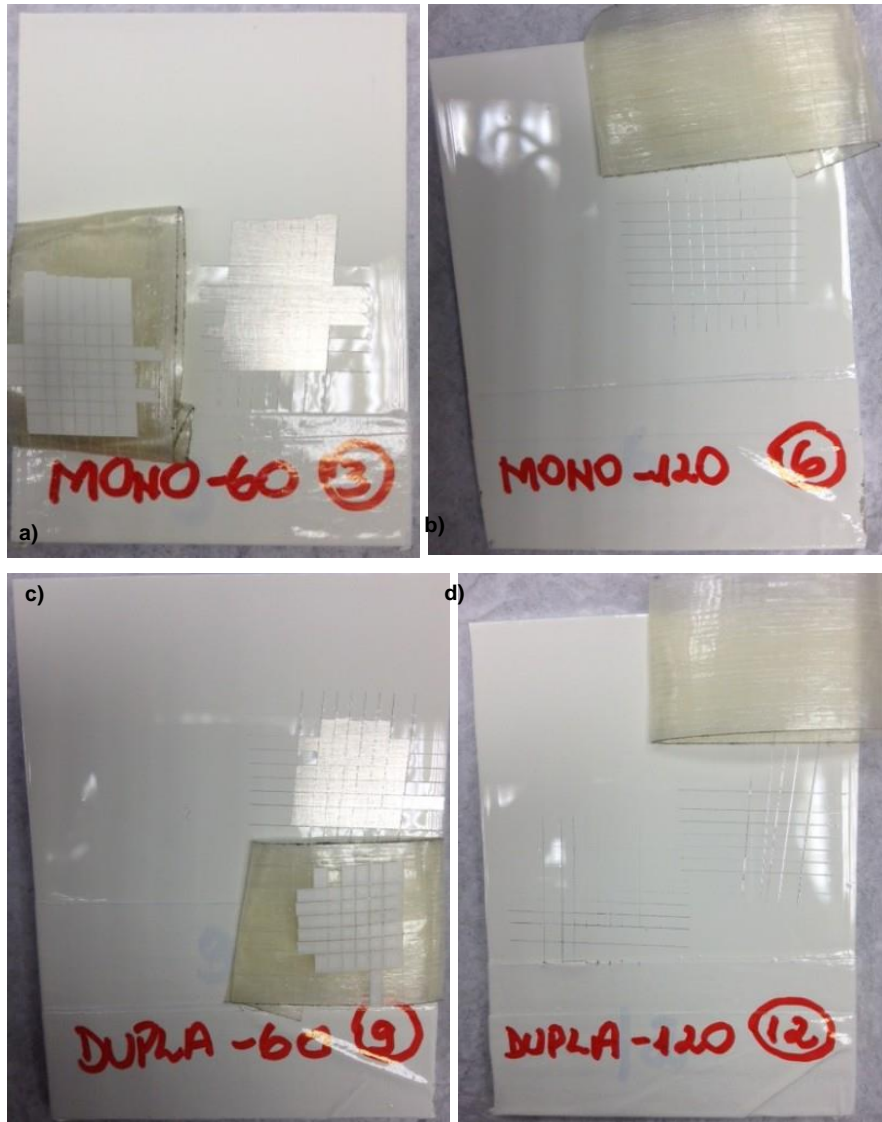


Figura 3 - Resultado do ensaio de aderência para todos os sistemas, realizados em duplicata sendo:

(a) Mono-60; b) Mono-120; (c) Dupla-60 e (d) Dupla-120.

A tabela 2 apresentada abaixo, mostra o resultado da classificação do teste de aderência, avaliadas conforme resultado da Figura 3.

Tabela 2– Classificação dos ensaios de aderência nas amostras estudadas.

Amostra	Classificação
Mono-60	0B
Mono-120	5B
Dupla-60	0B
Dupla-120	5B

A tabela 3 abaixo, mostra o resultado da classificação do teste de dureza a lápis. Os resultados mostram que a diferença da temperatura de cura do pré-tratamento não interferiu na dureza do sistema, mas caso houvesse diferença, possivelmente, estaria associado ao movimento das cadeias da resina, devido a

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

elevada funcionalidade, ocasionando uma maior resistência à deformação e, conseqüentemente, uma maior dureza (14, 16, 17).

Tabela 3– Classificação dos ensaios de dureza a lápis.

Amostra	Classificação
<b>Mono-60</b>	2B
<b>Mono-120</b>	2B
<b>Dupla-60</b>	2B
<b>Dupla-120</b>	2B

A Tabela 4 apresentada abaixo, mostra o resultado do teste de espessura de camada seca.

Tabela 4– Classificação da espessura de camada seca nas amostras estudadas.

Amostra	Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
<b>Mono_60</b>	66,17	1,53
<b>Mono_120</b>	67,17	1,44
<b>Dupla_60</b>	69,5	2,78
<b>Dupla_120</b>	66	2,18

A ilustração gráfica, Figura 4, mostra o ensaio de brilho realizado em duas diferentes angulações, 20 e 60° para os diferentes sistemas. A rugosidade superficial do material afeta diretamente a reflexão da luz incidente, é possível observar na Figura 5 uma ilustração esquemática de como esse processo ocorre. Em função desse fenômeno óptico, o brilho e a nitidez da imagem refletida são alterados pelas reentrâncias e saliências presentes na superfície do material (18).

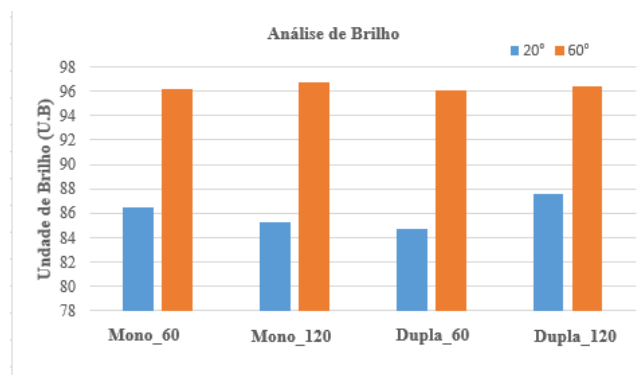


Figura 4 - Resultado do ensaio de brilho para todos os sistemas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

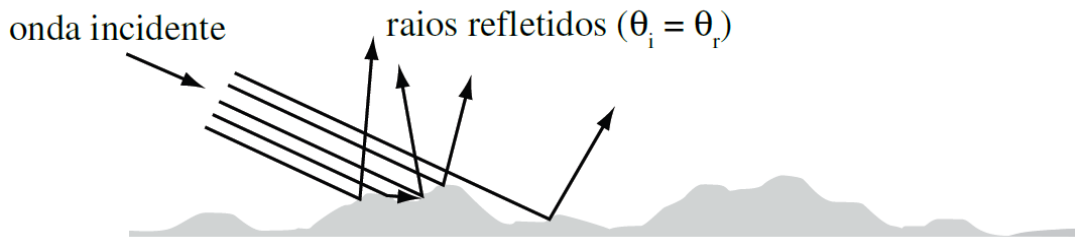


Figura 5 - Efeito da rugosidade superficial sobre a reflexão da luz. Fonte: PARRA et al. (2006).

### CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que o sistema mais efetivo é o dupla camada de silano curado a 120 °C, temperatura essa suficiente para que reticule as ligações do pré-tratamento e proporcione excelentes propriedades mecânicas do sistema.

### REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, F.R.S.; CHAO, L.Y.; SILVA, M.R.; LUI, A. Estudo Comparativo entre o Processo de Cromatização Hexavalente e Trivalente. In: **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, 2007, São José dos Campos. São Paulo: 2007. p. 576-578.
- (2) W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhoubi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, M. F. Montemor, The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improve corrosion resistance of galvanized steel substrates, **Surf Coat Tech.** 200 (2006) 4240-4250.
- (3) M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, Analytical and microscopic characterisation of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide silane films on magnesium AZ31 substrates, **Prog. Org. Coat.** 60 (2007) 228-237.
- (4) FAZENDA, Jorge Manuel Rodrigues. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4.ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009. xxii, 1124 p.
- (5) NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**, 2. Ed. Rio de Janeiro, Interciência Ltda. 1998.
- (6) POPOV, B. N. Organic Coatings. In: POPOV, B. N. **Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems**. Elsevier, 2015. Cap. 13. p. 557-579.
- (7) YE, X., LIN, Z.; ZHANG, H.; ZHU, H.; ZHONG, M., Protecting carbon steel from corrosion by laser in situ grown graphene films. **Carbon.** 2015, 94, p.326–334.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

- (8) JÈGDIC, B. V.; BAJAT, J. B.; POPIC, J. P.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B., Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. **Progress in Organic Coatings**. 2011, 70, p. 127-133.
- (9) Pape, P. G.; Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*, v.25, p.555-572, 2017.
- (10) West, J. O. F.; Cristchow, G.W.; Lake, D.R.; Banks, R.; Development of a superhydrophobic polyurethane-based coating from a two-step plasma-fluoroalkyl silane treatment. *Internacional journal of adhesion and adhesives*, v. 68, p.195-204, jul. 2016.
- (11) Jensen, R.E.; Palmese, G. R.; Mcknight, S.H; Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy, v. 26, p. 103-115, feb.-ap. 2006.
- (12) OOIJ, W. J. V.; ZHU, D., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]-Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. **Corrosion Science**. 2001, 57, p.413-427.
- (13) ROMANO, A. P.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M. G., Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminum alloy covered by cathoretic coating. **Progress in Organic Coatings**. 2011, 72, p.695-702.
- (14) GHERMEZCHESHME, H.; MOHSENI, M.; YAHYAEI, H., Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality. **Tribology International**. 2015, 88, p.66-75.
- (15) PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Influence of different concentrations of glycidylisobutyl-POSS on the glass transition of cured epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, 132, 41453.
- (16) PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Effect of glycidylisobutyl-POSS on the thermal degradation of the epoxy resin. **Journal of Materials Science**. 2015, 50, p.3697-3705.
- (17) RAGOSTA, G.; MUSTO, P.; ABBATE, M.; SCARINZI, G., Reactivity, viscoelastic behaviour and mechanical performances of hybrid systems based on epoxy resins and reactive polyhedral oligosilsesquioxanes. **Polymer**. 2009, 50, p.5518-5532.
- (18) PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O., Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. 2006, 11, p.15-18.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### CHARACTERIZATION MECHANICS AND CHEMICAL COMPOUND OF A SYSTEM FOR A PRE-TREATMENT OF HYBRID FILMS BASED AND A FINISHING WITH RESIN POLYURETHANE ON ALUMINUM ALLOY 7075 USED IN AVIATION SECTOR

#### ABSTRACT

Aluminum alloy 7075 is one of the most important in engineering and has been widely used in the aeronautical sector, however, its performance may be impaired due to the effects of corrosion. In this sense, the alkoxides precursors have shown protective properties when compared to non-environmentally friendly systems such as  $\text{Cr}^{6+}$  and phosphates, acting as a physical barrier that prevents the action of aggressive species, preventing the corrosion process of aluminum alloy 7075 and promoting good adhesion the subsequent organic coating. In addition, this coating based polyurethane resin (PU) which has high corrosion resistance and good mechanical properties is applied to the aviation system, in most cases, are insulators and hygroscopic and have high anti-corrosion properties. In this context, the aim of this study is to evaluate the paint system and the performance of mechanical and chemical testing of PU paint as coating on hybrid films alkoxide 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) applied on aluminum substrate, 7075 alloy in mono- and dual-layer and cured at 60°C and 120°C. The prepared samples were subjected to impact testing, flexibility, adhesion, hardness, gloss, layer thickness and salt spray. Preliminary results indicate a better mechanical performance for the coating applied on double silane layer and cured at 120°C.

**Key-words:** silane, aluminum, paint, corrosion protection.