

# REVESTIMENTOS HÍBRIDOS OBTIDOS POR SOL-GEL PARA A PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO E DO Ph<sup>1</sup>

Sandra Raquel Kunst<sup>2</sup>  
Deisi Vieira<sup>3</sup>  
Leonardo Marasca Antonini<sup>4</sup>  
Karine Parise<sup>3</sup>  
Caroline Antunes Correa<sup>3</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>5</sup>

## Resumo

Revestimentos híbridos obtidos por processo sol-gel têm sido propostos como uma alternativa para o pós-tratamento de revestimentos de zinco, a fim de substituir processos de cromatização e fosfatização. O desempenho dos revestimentos híbridos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos e confere propriedades de cicatrização dos defeitos formados por espécies agressivas. Uma variável importante para a formação dos filmes híbridos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do sistema em solução aquosa. O pH influencia a cinética das reações de hidrólise e condensação, podendo afetar a adsorção do revestimento no metal. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) variou-se em dois níveis o pH da solução de hidrólise (1 e 3) e ambos os sistemas foram avaliados sem e com a adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M pelo método de dip-coating. A caracterização dos filmes foi realizada por MEV, perfilometria, determinação do ângulo de contato, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Resultados preliminares mostraram que o pH interfere na formação dos filmes híbridos e que adição do inibidor de corrosão melhora o desempenho do revestimento quanto à resistência à corrosão.

**Palavras-chaves:** Filme híbrido; Ph; Inibidor de corrosão.

## HYBRID COATINGS OBTAINED BY SOL-GEL FOR PROTECTION AGAINST CORROSION OF GALVANIZED STEEL: INFLUENCE OF THE CERIUM ADDITION AND pH

### Abstract

Hybrid coatings obtained by sol-gel process have been proposed as an alternative to the post-treatment of zinc coatings, to replace chromate and phosphating processes. The performance of hybrid coatings can be improved through the addition of corrosion inhibitors. Recent studies demonstrated that the cations of rare earths, in particular cerium, may confer protection against corrosion comparable to chromate and provides self-healing properties of defects formed by aggressive species. The pH of the solution is an important variable for the formation of hybrid films and is considered responsible for the stability of the system in aqueous solution. The pH influences the kinetics of hydrolysis and condensation reactions, which may affect the adsorption of the metal coating. In this context, this paper aims to coat the galvanized steel with a hybrid film obtained from a sol consisting of the silane precursor 3 - (trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS). The pH hydrolysis solution was varied in two levels (1 and 3) and both the systems were evaluated with and without the cerium nitrate addition (concentration of 0.01M) by dip-coating method. The characterization of the films was performed by SEM, profilometry, determining the contact angle, polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Preliminary results showed that the pH values of the solution interferes on hybrid films formation and the corrosion inhibitor addition enhances the corrosion resistance of the coatings.

**Key words:** Hybrid film; pH; Corrosion inhibitor.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutoranda – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

<sup>3</sup> Graduanda Eng. Metalúrgica – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

<sup>4</sup> Mestrando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

<sup>5</sup> Professora Doutora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

## 1 INTRODUÇÃO

A adição de inibidores de corrosão, ou outros compostos, aos filmes silanos pode modificar as propriedades da camada barreira, aumentando sua espessura e densificação,<sup>(1)</sup> melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo. A literatura reporta a modificação de filmes de silanos com sais de terras raras<sup>(2,3)</sup> os quais fornecem boas propriedades anticorrosivas quando utilizados como camadas isoladas em ligas de alumínio e aço galvanizado.<sup>(4)</sup> Dentre os elementos de terras raras, os mais utilizados são compostos à base de cério. Quando o cério é inserido na matriz de silano, aumenta a espessura e hidrofobicidade do filme, e confere propriedades de cicatrização dos defeitos formados pelo ataque de espécies agressivas.

Quando um silano é dopado com íons cério, ou seja, quando o banho de silano é realizado com a adição de certas quantidades de cério, após o processo de cura, este fica incorporado ao filme.<sup>(5)</sup> Quando ocorrem falhas no filme, devido à ação do eletrólito, o metal fica exposto à solução agressiva, gerando atividade anódica e catódica. A atividade catódica provoca um aumento do pH local, pela formação de íons hidroxilas. Os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme de silano. Logo, eles se deslocam até o local de atividade catódica e reagem com os íons hidroxilas.<sup>(6)</sup> Então, ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV, os quais precipitam exatamente sobre as áreas catódicas, selando os defeitos do filme. A literatura reporta que os íons Ce podem estar envolvidos na formação de uma camada hidratada ou hidroxilada rica em Ce.<sup>(7)</sup>

Embora já tenha sido demonstrado que os silanos são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção conferida pela camada depende de parâmetros como o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, e, em última instância, pela vida útil da solução de hidrólise. Este parâmetro controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases.<sup>(8,9)</sup> As reações de hidrólise e condensação em fase aquosa das moléculas de silanol ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. Porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida que a velocidade de condensação. Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução.<sup>(9)</sup> Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) variou-se em dois níveis o pH da solução de hidrólise (1 e 3) e ambos os sistemas foram avaliados sem e com a adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 M pelo método de dip-coating.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação da Superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secos com ar quente e posteriormente, foram desengraxados com detergente neutro (pH=7), à

70°C por imersão de 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos com ar quente.

## 2.2 Elaboração dos Filmes de Silanos

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ( $C_{10}H_{20}SiO_5$ ) e (TEOS) Tetraetoxisilano ( $C_8H_{20}SiO_4$ ) variou-se em dois níveis o pH da solução de hidrólise (1 e 3) e ambos os sistemas foram avaliados sem e com a adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. A aplicação das soluções contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de  $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com tempo de permanência na solução de 10 minutos.<sup>(10)</sup> Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de  $60^\circ\text{C} \pm 2$  por 20 minutos em estufa. A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1.. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme híbrido.
P1CI	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com pH=1 e com inibidor de corrosão.
P1SI	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com pH=1 e sem inibidor de corrosão.
P3CI	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com pH=3 e com inibidor de corrosão.
P3SI	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com pH=3 e sem inibidor de corrosão.

## 2.3 Caracterização dos Revestimentos

### 2.3.1 Caracterização morfológica

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos filmes obtidos.

A microrugosidade das superfícies foi avaliada pelo perfilômetro (PRO500 3D), registrando os movimentos de uma sonda que se move sobre a superfície do material, gerando sinais elétricos que são representados graficamente. A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material.

### 2.3.2 Molhabilidade

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um equipamento desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

### 2.3.3 Caracterização eletroquímica

Para as medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05 M. O monitoramento do potencial de circuito aberto foi realizado em um potenciostato PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto). As análises eletroquímicas foram realizadas empregando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

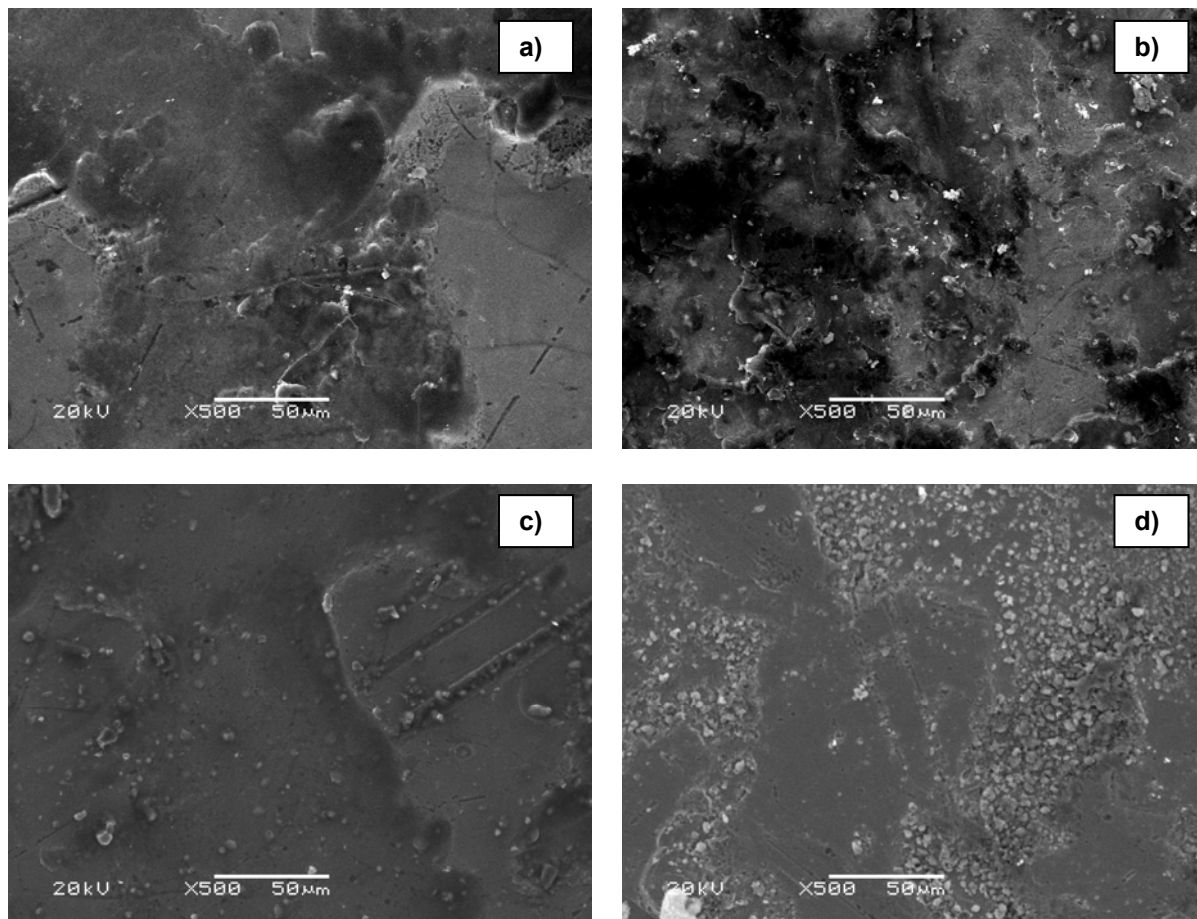
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização Morfológica

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os sistemas estudados: P1Cl, P1SI, P3Cl e P3SI. O aspecto morfológico de todos os revestimentos obtidos (Figura 1) mostra a presença de descontinuidades no filme formado, sendo esse efeito mais acentuado para os sistemas sem a adição do inibidor de corrosão, ou seja, os sistemas P1SI (Figura 1b) e P3SI (Figura 1d).

Comparando os sistemas com inibidores de corrosão, mas tendo a variável do pH, os revestimentos P1Cl (Figura 1a) e P3Cl (Figura 1c) pode-se observar que apesar do sistema P3Cl ter apresentado descontinuidades houve a formação de um filme mais homogêneo quando comparado ao sistema P1Cl (Figura 1a) e este também apresentou fissuras no revestimento. Analisando as morfologias dos revestimentos, os resultados indicam que o sistema mais ácido, P1Cl (Figura 1a) apresentou uma velocidade de hidrólise muito rápida em relação à velocidade de condensação, ocasionando fissuras no revestimento.





**Figura 1.** Micrografias obtidas ao MEV para os sistemas: (a) P1Cl, (b) P1SI, (c) P3Cl e (d) P3SI.

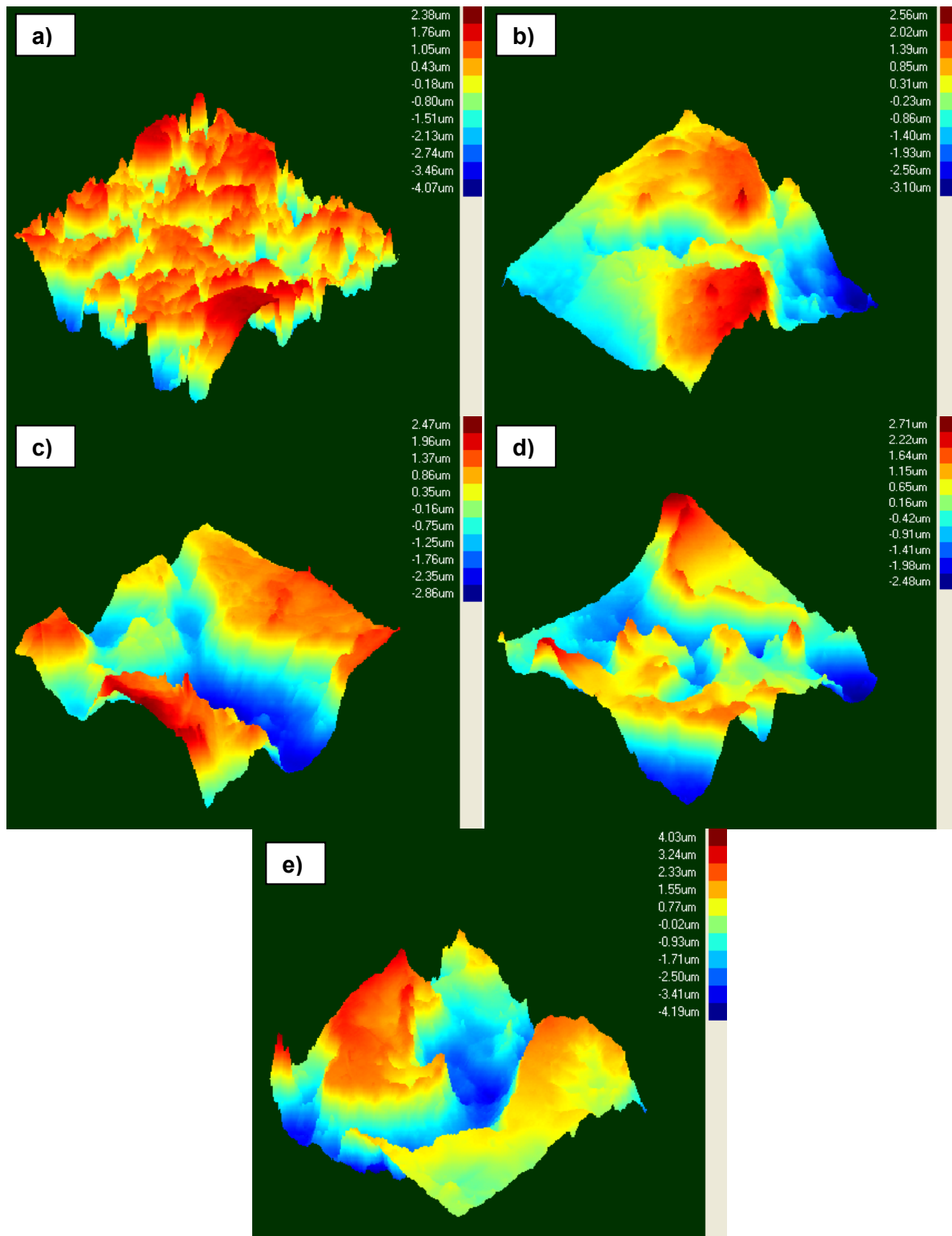
A Figura 2 apresenta as imagens obtidas por perfilometria para todos os sistemas estudados e para o aço galvanizado sem revestimento. Os valores de rugosidade determinados estão apresentados na Tabela 1.

Observa-se que os revestimentos obtidos sem o inibidor de corrosão apresentaram os maiores valores de rugosidade em comparação aos sistemas com inibidor de corrosão, esses resultados confirmam o que foi observado nas imagens de MEV da Figura 1, os quais apresentaram mais descontinuidades no filme formado.

Nos sistemas com variação do pH e adição do inibidor de corrosão, o filme que apresentou menor valor de rugosidade foi o P3Cl, como pode-se observar na Figura 2 e Tabela 2, isso está associado ao fato desse revestimento ser mais homogêneo conforme observado nas imagens obtidas por MEV (Figura 1).

**Tabela 1.** Valores de rugosidade determinados por perfilometria

Rugosidade da superfície			
Amostras	Ra médio (μm)	Rms médio (μm)	Pico a pico médio (μm)
AG	0,99 ± 0,23	1,21 ± 0,20	4,61 ± 0,57
P1Cl	0,98 ± 0,23	1,07 ± 0,45	5,66 ± 0,63
P1SI	1,11 ± 0,29	1,28 ± 0,27	5,33 ± 0,37
P3Cl	0,90 ± 0,15	0,84 ± 0,31	5,17 ± 0,43
P3SI	1,37 ± 0,44	1,60 ± 0,43	8,22 ± 0,48

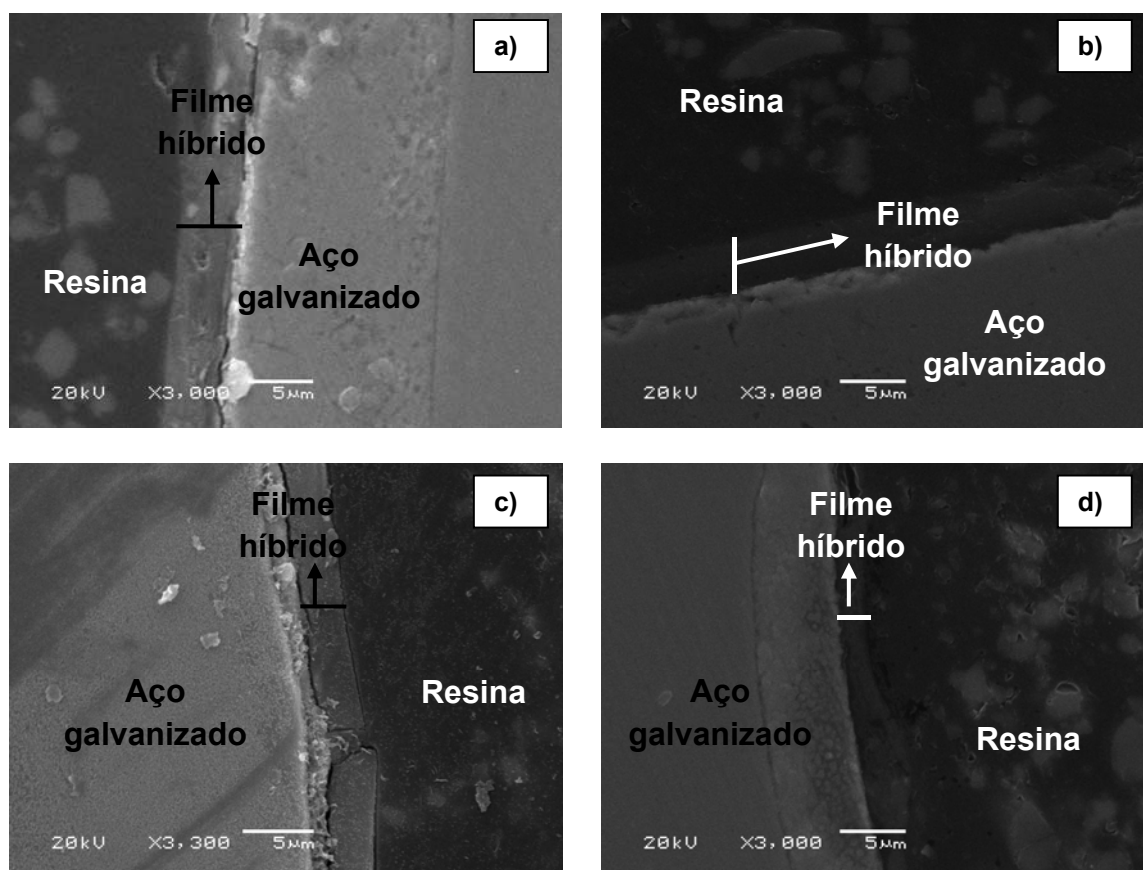


**Figura 2.** Imagens obtidas por perfilometria para o aço galvanizado sem revestimento (a) e para os revestimentos estudados: P1CI (b), P1SI (c), P3CI (d) e P3SI (e).

A espessura de camada dos filmes por determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 3) e os resultados estão apresentados na

Observa-se que os sistemas P1CI (Figura 3a) e P3CI (Figura 3c) com adição dos inibidores de corrosão apresentaram valores maiores de espessura quando comparados aos sistemas sem a adição de inibidores os revestimentos P1SI (Figura 3b) e P3SI (Figura 3d). Esse resultado indica que a adição de inibidores de corrosão nos revestimentos híbridos modifica as propriedades da camada barreira, aumentando sua espessura e densificação.

Analisando os sistemas pela variável do pH, observa-se que os revestimentos mais ácidos, P1CI e P1SI (pH=1) apresentaram maiores valores de espessura de camada quando comparados aos sistemas menos ácidos, P3CI e P3SI (pH=3). Isso está de acordo conforme reportado na literatura, o pH mais ácido da solução tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução auxiliando numa maior formação de grupos siloxanos responsáveis pela formação da camada barreira, aumento de espessura do filme e melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo.<sup>(9)</sup> (Erro! Marcador não definido.)



**Figura 3.** Micrografias obtidas por MEV com corte transversal para a determinação da espessura de camada para os sistemas: (a) P1CI (b) P1SI (c) P3CI e (d) P3SI.

**Tabela 3.** Espessura de camada dos revestimentos obtidos

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
P1CI	4,77	$\pm 0,46$
P1SI	4,14	$\pm 0,38$
P3CI	3,28	$\pm 0,27$
P3SI	2,17	$\pm 1,45$

### 3.2 Ângulo de Contato

A partir da Tabela 4 é possível observar os valores dos ângulos de contato obtidos para os sistemas estudados (P1CI, P1SI, P3CI e P3SI) e para o aço galvanizado sem revestimento obtidos pelo método da gota séssil.

Pode-se observar, que os sistemas P1CI e P3CI, com adição de inibidores de corrosão foram os que apresentaram maiores valores de ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade, comparativamente aos sistemas sem adição do inibidor de corrosão e ao aço galvanizado sem revestimento. Esse resultado indica que a adição de cério aos filmes híbridos aumentou a espessura de camada (Figura 3) e promoveu o aumento da hidrofobicidade do sistema. Entretanto, analisando os sistemas estudados em função da variável do pH (1 e 3) não houve diferença significativa.

**Tabela 4.** Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Valor
P1CI	76° ± 0,44
P1SI	61° ± 1,34
P3CI	78° ± 0,93
P3SI	59° ± 0,62
AG	66° ± 0,53

### 3.3 Caracterização Eletroquímica

#### 3.3.1 Potencial de circuito aberto e curvas de polarização

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 4a) para todos os sistemas estudados ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície, conforme mostrado nas imagens por MEV (Figura 1).

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 4b e Tabela 5) mostraram que os pré-tratamentos com os filmes híbridos estudados promoveram o aumento da resistência de polarização ( $R_p$ ) e a diminuição do icorr, comparativamente ao aço galvanizado não revestido, para todos os sistemas obtidos (Tabela 5) evidenciando a ação protetora desses revestimentos. Entretanto, foi possível observar que os sistemas mais ácidos (pH=1), ou seja, P1CI e P1SI apresentaram um melhor desempenho na resistência à corrosão que os sistemas com menos ácidos (pH=3). Esse resultado indica, conforme visto anteriormente, que o pH ácido da solução auxiliou na formação de mais grupos siloxanos responsáveis pela formação da camada barreira, aumento de espessura do filme (Figura 3 e Tabela 3) e melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo.

Quanto ao desempenho da adição do inibidor de corrosão, pode-se observar que os sistemas com inibidores, P1CI e P3CI apresentaram melhores resultados de resistência à polarização quando comparados aos revestimentos sem inibidores, os sistemas P1SI e P3SI. Entretanto, a diferença do resultado da adição do inibidor de



corrosão foi mais significativa em função do pH=1, ou seja, na comparação dos sistemas P1Cl e P1SI

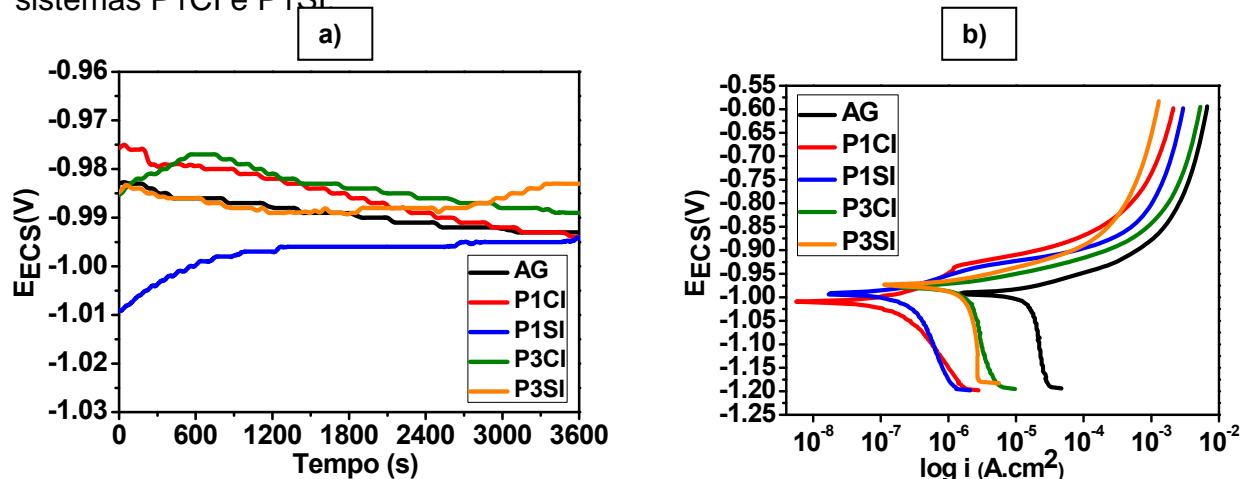


Figura 4. Gráficos: (a) medida de potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização obtidas para todos os sistemas estudados e o aço galvanizado sem revestimento.

Tabela 5. Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel

Amostras	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ (Ω)
AG	$4,07 \times 10^{-5}$	-992	$6,41 \times 10^2$
P1Cl	$3,47 \times 10^{-7}$	-1010	$1,92 \times 10^5$
P1SI	$5,29 \times 10^{-7}$	-993	$4,93 \times 10^4$
P3Cl	$2,13 \times 10^{-6}$	-979	$7,03 \times 10^3$
P3SI	$3,71 \times 10^{-6}$	-975	$4,79 \times 10^3$

### 3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

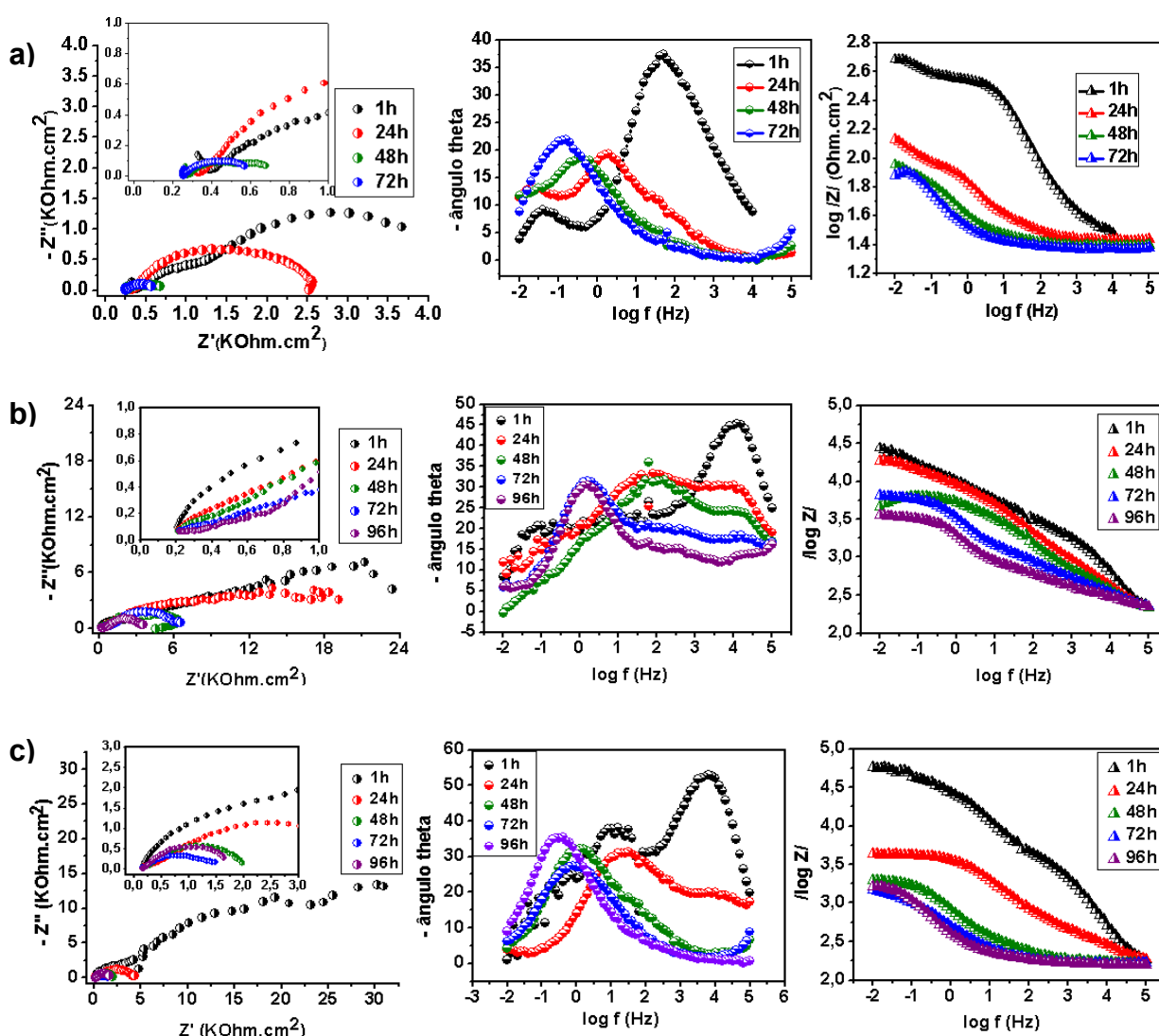
Na Figura 5 são apresentadas o gráfico de impedância para os todos os sistemas estudados e o aço galvanizado em função do tempo de imersão (1 hora, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas) no eletrólito de NaCl 0,05 M. Esses diagramas foram obtidos seqüencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Para o aço galvanizado sem revestimento (Figura 5a), observa-se na primeira hora de imersão um fenômeno em média frequência possivelmente associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através de produtos de corrosão do zinco. Em todo o tempo de imersão (1 hora, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas) observa-se um fenômeno em baixa frequência associado à presença de produtos de corrosão do zinco.

Analisando os sistemas, em soluções mais ácidas, P1Cl (Figura 5b) e P1SI (Figura 5c) observa-se apenas na primeira hora de imersão um fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do filme. Após 24 horas de imersão esse fenômeno em alta frequência é deslocado para um fenômeno em média frequência associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme, esse comportamento para o sistema com inibidor de corrosão (P1Cl) permanece até 48 horas de imersão enquanto que o sistema sem o inibidor (P1SI) após 48 horas esse fenômeno já é deslocado para baixa frequência associado à presença de produtos de corrosão do zinco, denotando a deficiência desse sistema sem nitrato de cério na concentração de 0,01 M. Quando compararmos os sistemas em função da variável do pH (1 e 3) observa-se valores de resistência e módulo de impedância maiores para os sistemas com pH=1 (P1Cl e P1SI), esse resultado indica que

conforme analisado nas curvas de polarização (Figura 4b e Tabela 5) que o pH auxiliou na formação da camada barreira, aumento de espessura do filme (Figura 3 e Tabela 3) e melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo.

Para os sistemas P3CI (Figura 5d) e P3SI (Figura 5e) observa-se apenas na primeira hora de imersão um fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do filme. Após 24 horas de imersão esse fenômeno em alta frequência é deslocado para um fenômeno em baixa frequência, possivelmente associado à presença de produtos de corrosão do zinco. O comportamento observado para esses sistemas após 24 horas de imersão se mantém até o final do ensaio 96 horas de imersão. Contudo, foi observado valores de resistência e módulo de impedância maiores para o sistema com inibidor de corrosão (P3CI), isso indica, conforme relatado anteriormente, que os inibidores de corrosão melhoram o desempenho anticorrosivo.



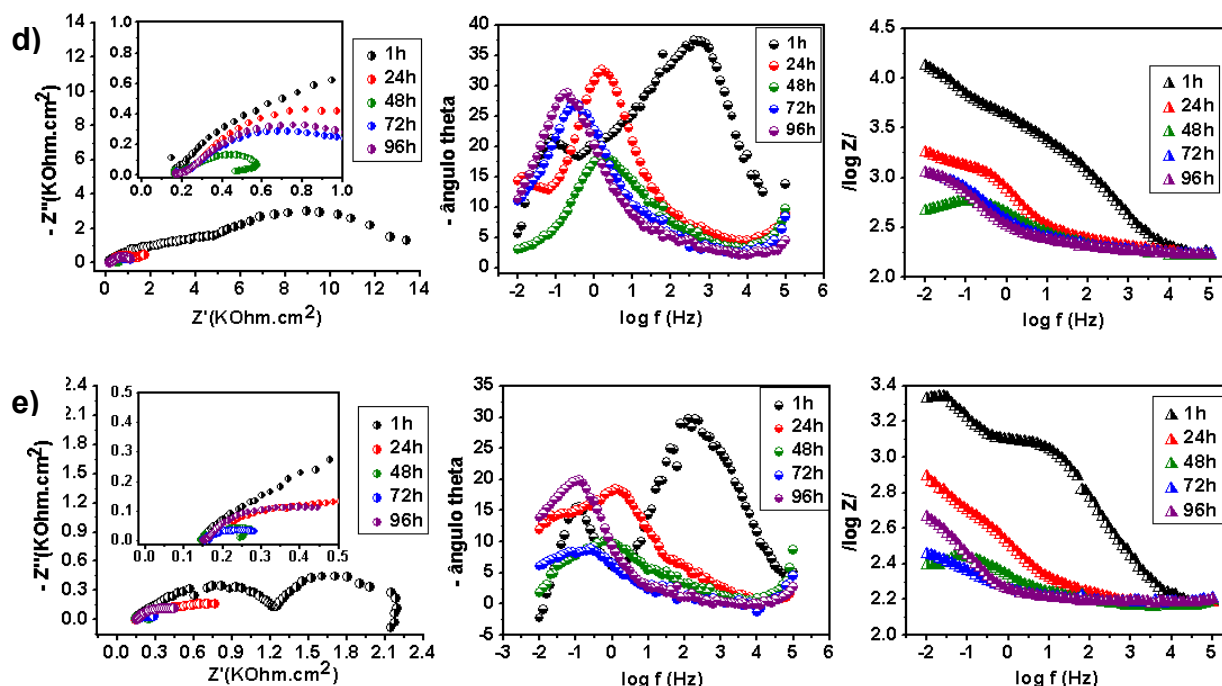


Figura 5. Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de exposição em solução de NaCl 0,05M, sendo que: (a) AG, (b) P1Cl, (c) P1SI, (d) P3Cl e (e) P3SI.

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a adição do inibidor de corrosão (nitrato de cério 0,01 M) melhorou o desempenho anticorrosivo e propriedades barreira do filme em relação aos sistemas sem inibidor nos dois sistemas de pH estudados.

Analisando os sistemas em função da variável do pH, os revestimentos obtidos em meio mais ácido (pH=1) apresentaram um melhor desempenho eletroquímico e valores maiores de espessura de camada. Portanto, esses resultados estão de acordo conforme reportado na literatura, que o pH mais ácido da solução tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução auxiliando numa maior formação de grupos siloxanos responsáveis pela formação da camada barreira, aumento de espessura do filme e melhorando consequentemente, o desempenho anticorrosivo.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

## REFERÊNCIAS

- 1 DEFLORIAN F., ROSSI S., FEDRIZZI L. Silane pre- treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6097-6103, 2006.
- 2 TRABELSI W., TRIKI E., DHOUBI L., FERREIRA M. G. S., ZHELUDKEVICH M. L., MONTEMOR M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improve corrosion resistance of galvanized steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4240-4250, 2006.

- 3 MONTEMOR M. F., FERREIRA M. G. S. Analytical and Microscopic Characterisation of Modified Bis-[Triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide Silane Films on Magnesium AZ31 Substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 228-237, 2007.
- 4 ZHU D., OOIJ W. J. V. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p. 42-52, 2004b.
- 5 Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao. . **Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy. Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3944-3949, 2006.
- 6 OOIJ W. J. V., ZHU D. Eletrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. **Corrosion**, v. 57, p. 413-427, 2001.
- 7 OOIJ W. J. V. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, p. 639-664, 2005.
- 8 OOIJ W. J. V., CHILD T. F. Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, p. 26-35, 1998.
- 9 OOIJ W. J. V., CHILD T. F. Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. **American Chemical Society**, p. 354-377, 1999.
- 10 KUNST, S. R., MATOS J. F., SANTOS J. G., Malfatti, C. F. Tratamiento superficial del acero galvanizado con películas híbridas constituidos por TMSPMA y TEOS. **Información Tecnológica**, v. 22, p. 67-76, 2011.