Revista de metalurgia

Caracterización superficial de nuevos pre-tratamientos a base de silanos aplicados sobre aluminio

M. Gener*, B. Chico*, J. Simancas*, D. de la Fuente* y M. Morcillo*

Resumen

Un proceso alternativo a los pre-tratamientos comerciales anticorrosivos a base de cromo, sin problemas de salubridad y que en estudios exploratorios iniciales ha dado resultados prometedores en cuanto a la protección frente a la corrosión y la mejora de la adherencia, son los pre-tratamientos a base de silanos. En el marco de la investigación sobre la capacidad anticorrosiva de estos compuestos que se está realizando para diferentes silanos y substratos, se presentan en este artículo algunos de los resultados preliminares. En concreto, se discuten los resultados de la caracterización superficial mediante técnicas de SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy) y XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) para dos silanos con distintos grupos funcionales (3-aminopropiltrietoxisilano o γ-APS y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o γ-GPS), preparados a distintos pH y aplicados como imprimación sobre un substrato de aluminio.

Palabras clave Silano. Aluminio. γ-APS, γ-GPS. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). SEM-EDS.

Surface characterization of new silane-based pretreatments applied on aluminium

Abstract

Silane- based pre-treatments are an alternative process for the chrome-based corrosion-preventive commercial pre-treatments, without salubrity problems and that in initial exploratory studies have yielded promising results regarding corrosion protection and adhesion promotion. In the framework of the research about the anticorrosive capacity of these compounds that it's being undertaken for different silane and substrates, some preliminary results are presented in this paper. Specifically, the results of the surface characterisation through SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy) and XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) for two silanes with different functional groups (3-aminopropyltriethoxysilane or γ-APS and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane or γ-GPS), prepared at different pH and applied as primers on an aluminium substrate, are discussed.

Keywords Silane. Aluminium. γ-APS, γ-GPS. X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS). SEM-EDS.

1. INTRODUCCIÓN

En general, en aplicaciones industriales, las superficies metálicas son sometidas a pre-tratamientos con el objetivo de aumentar su resistencia a la corrosión, así como su adherencia en el caso de que se vayan a aplicar posteriores recubrimientos de pintura. Los pre-tratamientos que mayoritariamente han venido utilizándose hasta ahora a nivel comercial han sido de tipo fosfatado-cromatado, que utilizan compuestos hexavalentes de cromo (Cr^{6+}), reconocidos como potencialmente cancerígenos. En el marco de una sociedad cada vez más preocupada por la protección medioambiental y de la salud humana y con la aplicación creciente de la legislación al respecto, se hacen necesarias alternativas económicamente viables a estos procesos. La investigación al respecto, que se ha llevado a cabo en las últimas tres décadas, ha señalado los tratamientos a base de silanos como una opción que ofrece efectividad en la protección frente a la corrosión así como en la mejora de la adherencia de

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) Av. Gregorio del Amo, 8 – 28040 Madrid. Tfn. 915 538 900, Fax. 915 347 425, Email: mcgener@cenim.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

tratamientos posteriores con pinturas, todo ello, combinado con un coste razonable a nivel industrial[1].

Los silanos son compuestos orgánicos con una estructura general con fórmula R-Si-X_3, en la que R es un grupo organofuncional ligado al silicio de manera hidrolíticamente estable, elegido para reaccionar con un recubrimiento orgánico determinado. A su vez, X es un grupo hidrolizable que forma grupos silanol Si-OH, ya sea con agua o reaccionando directamente con los grupos hidroxilo de la superficie del metal (metal-OH). Los grupos silanol reaccionan, primero, formando puentes de hidrógeno con la superficie, pero al secar condensan en estructuras de siloxano unidas químicamente mediante auténticos enlaces covalentes, no sólo a la superficie (enlaces oxano Metal-O-Si) sino, al mismo tiempo, también entre ellas, generando un reticulado en la interfase (Fig. 1).

Más allá de las generalidades, el conocimiento de los mecanismos exactos de la conducta de los silanos está muy lejos de ser completo. Hay numerosos factores que condicionan los resultados obtenidos (concentración y pH en las soluciones de silano, preparación de la superficie, procesos y tiempos de curado, etc.) [2-4] y, por ello, están en marcha numerosos proyectos que tienen como fin el estudio de los mecanismos que gobiernan el comportamiento de estos compuestos y los parámetros que determinan su eficacia. Es en este marco en el que se inscribe esta investigación, en la cual se estudia la capacidad de protección frente a la corrosión y la de mejora de la adherencia de diferentes silanos sobre varios substratos metálicos.

Se presentan aquí los resultados obtenidos en los estadios preliminares de esta investigación, que consisten en la caracterización superficial de los silanos elegidos para su estudio aplicados sobre diferentes substratos metálicos. En concreto, los resultados corresponden a la aplicación de dos silanos, 3-aminopropiltrietoxisilano o γ-APS y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o γ-GPS, sobre un substrato de aluminio (Fig. 2). En cada caso, se preparan soluciones con dos pH distintos, con el fin de observar el efecto que este parámetro pueda tener en la película obtenida. Las probetas así tratadas han sido examinadas mediante las técnicas de análisis de superficie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) para caracterizarlas y obtener información de los mecanismos involucrados en la formación de las capas de silanos, siendo un primer paso para la futura realización de ensayos de exposición atmosférica y de ensayos acelerados de corrosión en laboratorio. Los datos obtenidos servirán como base para el estudio de la potencialidad anticorrosiva de este tipo de compuestos.

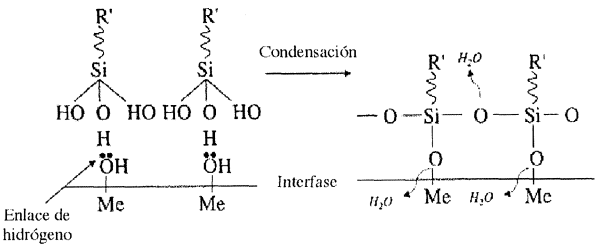

Figura 1. Esquema del mecanismo de adsorción y reticulación de los silanos sobre la superficie metálica.

Figure 1. Diagram for the adsorption and reticulation mechanism of silanes on the metallic surface.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado para el substrato es aluminio de pureza comercial y cortado a un tamaño de 25 × 25 mm. Las probetas se prepararon mediante un desbastado con papel de lija hasta grado 600, seguido por un pulido a espejo con alúmina de 0,3 μm tras el cual fueron lavadas con abundante agua, detergente y etanol. Posteriormente fueron cortadas a un tamaño aproximado de 12,5 × 12,5 mm, limpiadas con etanol y guardadas en un desecador hasta el momento de aplicarles el silano.

Se prepararon dos soluciones distintas en isopropanol para cada silano y con distintos pH: 11,5 y 6 en el caso del γ-APS (probetas A y B) y 4,5 y 3,5 en el caso del γ-GPS (probetas C y D). Todas ellas, a un 1 % de concentración de silano y un 4 % de concentración de agua para favorecer la hidrólisis. Para ello, se mezcla agua e isopropanol y se añade, de ser necesario, algunas gotas de ácido acético hasta obtener el pH que interesa. Se incorpora finalmente el silano, corrigiendo la acidez, de nuevo, con algunas gotas más de ácido acético, si procede. Las probetas fueron sumergidas en la

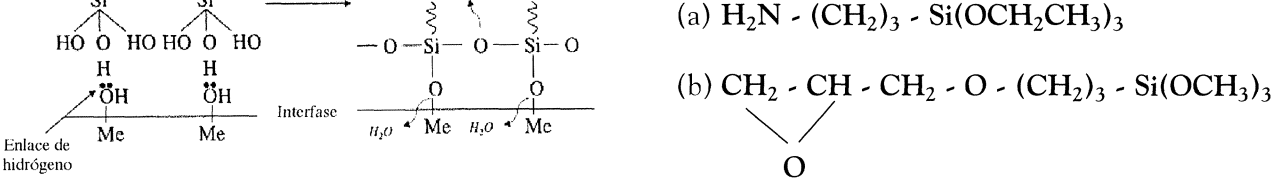

Figura 2. Estructuras del 3-aminopropiltrietoxisilano (a) y del 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (b).

Figure 2. Structure of 3-aminopropyltriethoxysilane (a) and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (b).

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

solución durante 1 min, decantadas para eliminar el exceso de solución y secadas en un horno a 75 °C durante 15 min. Se preparó, también, una probeta de referencia, con el mismo procedimiento que las otras pero sin haber sido sumergida en el silano, aunque sí se pasó por el horno bajo las mismas condiciones que las demás.

Los espectros fotoelectrónicos fueron obtenidos con un espectrómetro VG MICROTECH MT500 equipado con analizador de electrones hemisférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X Kα de Mg emitiendo a 1.253,6 eV, operada a 15 kV y a una potencia de 300 W. La presión residual en la cámara de análisis con bomba de iones se mantuvo por debajo de los 10^{-8} mbar, durante la adquisición de datos. Los espectros, en un rango de 0-1100 eV, se recogieron con una energía de paso de 50 eV para los generales y de 20 eV para los de alta resolución. Las intensidades se calcularon con el paquete de software XPSPEAK, ajustando cada pico experimental a una serie de curvas de naturaleza mezclada *gaussiana-lorentziana*, tras sustraer el ruido de fondo con una función de tipo *Shirley*. Así, se obtiene el área de cada pico y de cada curva de ajuste, lo cual permite extraer, tras aplicar la corrección del correspondiente factor de sensibilidad, el porcentaje atómico de cada elemento presente en el caso de los picos y la contribución de los enlaces con ese elemento, en el caso de las curvas. Debido al carácter aislante de la capa de óxido de aluminio que recubre las probetas, se detecta un desplazamiento por carga de los picos que se corrige referenciando el espectro al pico adventicio del carbono C 1s a 285,0 eV.

3. RESULTADOS

En el espectro general obtenido para la probeta de referencia se observan picos correspondientes a la presencia de carbono, oxígeno y aluminio (C, O, y Al). Se ha cogido como referencia el pico C 1s, que se ajusta a curvas con energías de ligadura a 285,0 eV (grupos C-C y C-H), 286,5 eV (grupos C-O), 288 eV (grupos C = O) y 289,5 eV (grupos O-C = O), coherentes con la literatura, teniendo en cuenta el desplazamiento producido por la carga (1,55 eV para esta probeta) [5]. El pico O 1s se ajusta a tres curvas, correspondientes a la contribución del óxido metálico (530,7 eV), a los grupos –OH (532 eV) y al agua adsorbida en la superficie (533 eV) [5 y 6]. El pico Al 2p se ajusta a dos curvas, correspondientes al aluminio metálico (71,41 eV) y al aluminio en forma de óxido (74,7 eV) [5 y 7].

Los espectros XPS obtenidos en las probetas tratadas con silanos se han ajustado de manera parecida, contando con la presencia adicional de un pico correspondiente al silicio para ambos silanos y otro correspondiente al nitrógeno en el caso del γ-APS. El pico del Si 2p se ajusta a dos curvas con energías de ligadura a 102 eV y 102,9 eV, que corresponden a las contribuciones de los grupos C–Si–O y O–Si–O, respectivamente[8], mientras que el pico del N 1s se ajusta también a dos curvas, esta vez a 399,2 eV y 401,2 eV, las cuales corresponden, en este caso a las contribuciones de los grupos $-NH_2$ y $-NH_3^+$ respectivamente[2, 8 y 9]. Además, aparecen otras contribuciones energéticas con la misma energía de ligadura que algunas de las curvas ya mencionadas. Así, en los casos aplicables, se superponen las contribuciones de los grupos C-O y C-N, las de los grupos –OH y O-Si y las de los grupos C–C, C–H y C–Si. Mediante estos ajustes se ha podido obtener la concentración de los diferentes elementos presentes en la superficie en cada caso, resumidos en la tabla I. A su vez, las contribuciones individuales de cada tipo de enlace a los porcentajes elementales, representados por las curvas de ajuste de los picos, están resumidas en la tabla II.

4. DISCUSIÓN

Se puede obtener una gran cantidad de información analizando las variaciones de las concentraciones de los elementos presentes en la superficie en cada caso. Así, en el caso de las probetas tratadas con γ-APS no se detecta aluminio, lo cual indica que el silano ha cubierto completamente la superficie con una capa de grosor mayor de 2-3 nm, que es la profundidad de análisis del XPS. La

Tabla I. Concentración de los elementos hallados en las diversas superficies estudiadas

Table I. Concentration of the elements found on the various studied surfaces

		γ-APS		γ-GPS	
	Ref.	A (pH = 11,5)	B (pH = 6)	C (pH = 4,5)	D (pH = 3,5)
C	37,6	53,4	51,0	29,7	56,6
O	43,1	25,0	25,5	50,3	35,2
Si	–	12,2	11,8	1,6	5,7
N	–	9,4	11,7	–	–
Al	19,3	–	–	18,4	2,5

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

Tabla II. Porcentajes de la contribución de cada tipo de enlace en las diversas superficies estudiadas

Table II. Percentage of the contribution of each bond type on the various studied surfaces

		γ-APS		γ-GPS	
	Ref.	A (pH = 11,5)	B (pH = 6)	C (pH = 4,5)	D (pH = 3,5)
C -C / C -H /C -Si	27,26	42,15	42,27	16,09	27,22
C -O / C -N	5,01	11,31	8,74	9,43	24,27
-OH / O - Si	20,65	20,61	24,01	20,57	18,18
$-NH_2$	–	8,58	11,17	–	–
$-NH_3^+$	–	0,83	0,50	–	–

presencia de aluminio podría deberse a una película incompleta, pero las exploraciones mediante SEM muestran una capa de silano intacta y los análisis vía EDS indican una distribución homogénea de los átomos de silicio asociados a la estructura de siloxanos. Por otro lado, la relación O/Si en las probetas tratadas con silano da una referencia del estado en que se encuentra el silano sobre la superficie. El mecanismo teórico de adsorción y posterior condensación y reticulación del silano sobre el metal dice que, tras hidrolizarse, el silano se enlaza con la superficie metálica a través de grupos –OH presentes en la interfase, y que, posteriormente, las moléculas de silano adsorbidas se enlazan unas con otras a través de grupos siloxano, creando una monocapa reticulada. En el caso de que este proceso se lleve a cabo con éxito se tendrá una relación O/Si con un valor alrededor de 2, indicando que hay dos átomos de oxígeno por cada uno de silicio. En caso de que las moléculas de silano fueran adsorbidas pero no se enlazaran con las adyacentes, este valor debería aproximarse a 3, mientras que si se enlazaran entre ellas sin adsorberse, se iría acercando a 1,5. En este caso observamos que las probetas A y B presentan una relación O/Si de 2,05 y 2,15, respectivamente, (1,7 y 2,03 tomando como porcentaje de oxígeno únicamente el correspondiente a la contribución de los enlaces –OH/O-Si), lo cual es indicativo, junto con la ausencia de aluminio, de una capa de silano integral y reticulada.

También para las probetas tratadas con γ-APS la relación $-NH_3^+/-NH_2$ proporciona información útil. La presencia de aminas protonadas se relaciona con la interacción entre los grupos amino cercanos a la interfase silano/superficie y los grupos –OH presentes, tanto en la misma superficie como en las moléculas que no hayan polimerizado[9]. La aparición del pico correspondiente a las aminas protonadas está vinculado, pues, con la existencia de moléculas del silano orientadas con la amina cerca de la superficie, de manera que no se enlazan con el metal a través de un grupo siloxano sino a través de un enlace por puente hidrógeno[10]. Esto indica un número determinado de moléculas de silano adheridas a la superficie con un enlace más débil y con el grupo radical alejado de la superficie que debe reaccionar con la pintura y, por lo tanto, la extensión de este fenómeno es un factor importante a tener en cuenta a la hora de estudiar las capacidades de mejora de la adhesión del pre-tratamiento que se ha aplicado. En este caso, se tiene una relación $-NH_3^+/-NH_2$ de 0,10 y 0,05 respectivamente, para las probetas A y B, lo cual, pendiente de experimentos más detallados como la captación de espectros XPS a distintos ángulos de salida para determinar la profundidad de este efecto, es indicativo, *a priori*, de una capa con buenas capacidades de mejora de la adherencia.

En el caso de las probetas tratadas con γ-GPS, la presencia de aluminio en cantidades variables indica o bien una capa más delgada que esos 2-3 nm de espesor o bien que la película de silano está agrietada, como puede verse en algunos casos al examinar las probetas mediante SEM. Además, las probetas C y D presentan una relación O/Si de 32,53 y 6,21, respectivamente. Teniendo en este caso el γ-GPS, 2 oxígenos en el grupo organofuncional, los valores teóricos para la relación O/Si serían ahora de 4 para un silano bien reticulado y de 5 cuando las moléculas de silano están adsorbidas pero sin enlazar con las adyacentes.

Está claro que las grandes cantidades de oxígeno y de aluminio detectadas en el caso de C, a lo que cabe añadir la poca cantidad de silicio detectada, especialmente de enlaces O–Si–O, revelan una cobertura defectuosa de la probeta por parte del silano, debida a una deficiente hidrólisis de la

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

solución[11], ya que el examen por EDS indica una distribución poco homogénea del Si sobre la superficie. Para la probeta D, en cambio, la presencia de Al es debida, probablemente, a un agrietamiento de la película de silano, fenómeno observado mediante SEM en una probeta sumergida en las mismas condiciones, mientras que en otras obtenemos valores parecidos a los de D para los porcentajes atómicos detectados en superficie, pero con la notable ausencia del Al. El hecho de que en todos estos casos, si se toma como porcentaje de oxígeno únicamente el correspondiente a la contribución de los enlaces –OH/O-Si, se obtengan valores para la relación O/Si alrededor de 3, indica que se está ante una reticulación parcial del silano, no siempre completa, pero mejor que la del caso de la probeta C.

5. CONCLUSIONES

El γ-APS depositado sobre aluminio, siguiendo el método de aplicación descrito, crea una película de silano integral (recubre toda la superficie) y reticulada, sin que se detecten diferencias significativas entre las soluciones a pH = 11,5 y a pH = 6. La relación entre las aminas neutras y protonadas indica, además, como conclusión preliminar, que se pueden esperar buenas propiedades de mejora de la adhesión para este pre-tratamiento. Están pendientes más experimentos (XPS con variación de la captación del ángulo de salida de los fotoelectrones y con abrasión de la capa por *sputtering*) que permitan profundizar en los mecanismos de formación de estas capas.

En cambio, el γ-GPS aplicado sobre aluminio con el mismo método con soluciones a pH = 4,5 y pH = 3,5, aparece depositado de manera irregular sobre la superficie, muy escasamente en el caso de la solución a pH = 4,5, y de manera más satisfactoria, pero todavía parcial, en el caso de la solución a pH = 3,5. La causa de este comportamiento hay que buscarla en la incompleta hidrólisis del silano durante la preparación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Degussa Iberia, S.A. el suministro de los compuestos silano. Este trabajo ha sido posible gracias a la generosa financiación de la Comunidad Autónoma de Madrid a través del proyecto 07N/0074/2002. M. Gener quiere agradecer a los doctores E. Cano y S. Feliu Jr. su valiosa asistencia en provechosas discusiones sobre los resultados del XPS.

REFERENCIAS

[1] E. PLUEDDEMANN, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, USA, 1982.
[2] V. SUBRAMANIAN y W.J VAN OOIJ, *Corrosión* 54 (1998) 204-215.
[3] W.J VAN OOIJ y T.F. CHILD, *Chemtec* 28 (1998) 26-35.
[4] D. SUSAC, X. SUN y K.A.R. MITCHELL, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 40-50.
[5] A. NYLUND e I. OLEFJORD, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 283-289.
[6] T. DO y N.S. MCINTYRE, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 1.037-1.045.
[7] T. DO y N.S. MCINTYRE, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 618-628.
[8] M.F. MONTEMOR, A.M. SIMÕES, M.G.S. FERREIRA, B. WILLIAMS y H. EDWARDS, *Prog. Org. Coat.* 38 (2000) 17-26.
[9] M.R. HORNER, F.J. BOERIO y H.M. CLEARFIELD, *Silanes and Other Coupling Agents*, K.L. Mittal (Ed.), VSP, Utretch, Holanda, 1992, pp. 241-262.
[10] L.M MATUANA, J.J. BALATINECZ, C.B. PARK, R.N.S. SODHI, *Wood Sci. Technol.* 33 (1999) 259-270.
[11] M.L. ABEL, J.F. WATTS y R.P. DIGBY, *Int. J. Adhes. Adhes.* 18 (1998) 179-192.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es