

ACERO GALVANIZADO PRE-TRATADO CON PELÍCULAS HÍBRIDAS OBTENIDO POR RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN: INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE RETIRADA DEL SUBSTRATO DEL SOL

HYBRID FILM -PRETREATED GALVANIZED STEEL OBTAINED BY DIP-COATING PROCESS: INFLUENCE OF THE REMOVAL RATE OF THE SOL

Sandra Kunst¹, José Matos¹, Leonardo Antonini¹, Gustavo Ludwig¹, Luciane Fuhr², Célia Malfatti¹

(1) Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica,
Av. Bento Gonçalves 9500, Sector 4, Prédio 75, Porto Alegre - Brasil

(2) Universidad Feevale, Instituto de Ciencias Exactas y Tecnológicas, Programa de Posgrado en Tecnología de los
Materiales y Procesos Industriales, Carretera RS 239, N° 2755, Novo Hamburgo - Brasil
(e-mail: celia.malfatti@ufrgs.br)

Recibido: 19/06/2012 - Evaluado: 01/08/2012 - Aceptado: 28/08/2012

RESUMEN

En el presente trabajo, el acero galvanizado fue revestido con una película de silano obtenido a partir de un sol constituido por los precursores silano 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (Tmspma) y Tetraetoxisilano (Teos) con adición de nitrato de cerio [0,01 M]. Se emplearon diferentes velocidades de retirada del sol (10, 20 y 30 cm.min⁻¹), la caracterización de las películas fue realizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), perfilometría, ángulo de mojabilidad, potencial de circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica. Los resultados muestran que la velocidad de retirada influye en el comportamiento electroquímico de las películas, las películas con mejor resistencia a la corrosión se obtiene con menores velocidades de retirada (10 y 20 cm.min⁻¹).

ABSTRACT

In this study, galvanized steel was coated with a silane obtained from a sol consisting of silanes precursors 3 - (trimetoxisililpropil) methacrylate (Tmspma) and tetraethoxysilane (TEOS) with addition of cerium nitrate [0.01 M]. Different sol removal rate were employed (10, 20 and 30 cm.min⁻¹). Characterization of the films was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), profilometry, wetting angle, open circuit potential and potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Results showed that the removal rate of influence on the electrochemical behavior of the obtained films, the better corrosion resistance was observed for the films at lower removal rates (10 and 20 cm.min⁻¹).

Palabras clave: película híbrida; velocidad de retirada; impedancia electroquímica; corrosión
Keywords: hybrid film; removal rate; electrochemical impedance; corrosion

INTRODUCCIÓN

Las películas híbridas actúan principalmente como una capa del tipo barrera entre el sustrato y el medio, reduciendo la velocidad de entrada de agua, electrolito, oxígeno y la penetración de especies agresivas, hasta la interfase del metal disminuyendo la velocidad de corrosión del sustrato (Mahmud *et al.*, 2010), estas películas tienen un alto grado de hidrofobicidad y buena adherencia al sustrato (formación de enlaces covalentes MeSiO_2) (Zhu *et al.*, 2004; Seth *et al.*, 2007). Las películas híbridas obtenidas por el proceso sol-gel son procesadas a bajas temperaturas, evitando la volatilización de los solventes y degradación de las especies químicas presentes. Estos revestimientos se presentan como potencial sustituto de los tratamientos a base de cromo (Cr^{+6}), que son tóxicos y cancerígenos (Zheludkevich *et al.*, 2006). El proceso sol-gel es un método bastante explorado en la preparación de películas finas, por su simplicidad y bajo costo de instalación (Metroke *et al.*, 2001).

Cuando una película es depositada por la técnica adecuada y es expuesta al aire se inician las reacciones de hidrólisis y condensación, luego de secar por algunos minutos se forma una capa de gel sobre el sustrato, esta red es híbrida (orgánica e inorgánica) (Wang & Bierwagen, 2009) y se consigue mediante la sinterización a una temperatura apropiada. Los grupos orgánicos y moléculas de agua son eliminados, produciendo la formación de óxidos metálicos, la película pasa por un tratamiento térmico para tener una estructura siloxano apropiada (Costa *et al.*, 1998). La técnica del *dip-coating* es la más difundida y utilizada para el crecimiento de películas finas a partir de precursores en fase líquida y consiste en sumergir perpendicularmente el sustrato dentro de la solución que contiene el precursor y retirar la misma, esta técnica tiene cinco etapas: inmersión, retirada, deposición, drenaje y evaporación.

La inmersión y la retirada del sustrato de la solución son realizadas a temperaturas controladas (Sheffer *et al.*, 2003) este proceso permite la deposición de varias películas, repitiendo el proceso es posible aumentar el espesor de la película, además permite la deposición de capas de películas por los dos lados del sustrato y se caracteriza por su simplicidad y bajo costo de instalación (Kunst *et al.*, 2011). La adición de inhibidores de corrosión u otros compuestos a las películas de silanos pueden modificar las propiedades de la capa barrera, aumentando el espesor y densidad (Deflorian *et al.*, 2006), mejorando el desempeño contra la corrosión. Investigaciones realizadas al respecto, muestran que la modificación de películas de silanos con sales de tierras raras (Trabelsiw *et al.*, 2006; Montemor & Ferreira, 2007) otorgan buenas propiedades anticorrosivas, cuando se utiliza como capas aisladas en aleaciones de aluminio y acero galvanizado (Zhu *et al.*, 2004).

Entre los elementos de las tierras raras más utilizadas son los compuestos a base de cerio, que al ser introducido en la matriz de silano aumenta la hidrofobicidad y espesor de la película, otorgándole la propiedad de cubrir los defectos formados por los ataques de especies agresivas e impedir la actividad anódica y catódica que provoca el aumento del pH, por la formación de iones hidroxilos, estos iones se desplazan hasta la zona de actividad catódica y reaccionan con los iones hidroxilos (Ooij & Zhu, 2001), ocurriendo la formación de óxidos/hidróxidos de Ce^{+3} y Ce^{+4} , que precipitan exactamente sobre las áreas catódicas, cubriendo los defectos de la película. La literatura reporta que los iones de Ce pueden estar involucrados en la formación de una capa hidratada o hidroxilada rica en Ce (Ooij, 2005).

Cuando un baño de silano se realiza con la adición de cierta cantidad de cerio (dopado con iones cerio), después del proceso de curado, estos iones quedan incorporados a la película (Hu *et al.*, 2006)

El objetivo del presente trabajo es la elaboración y caracterización de revestimientos híbridos a partir de un sol constituido por los precursores alcoxidos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (Tmspm) y Tetraetoxisilano (Teos) con la adición de nitrato de cerio [0,01 M] sobre el acero galvanizado. Para obtener las películas se utilizó el proceso *dip-coating* con diferentes velocidades de retirada del sol ($10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ y $30 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$). Las películas obtenidas fueron curadas térmicamente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos.

MATERIALES Y METODOS

Para realizar el presente trabajo se utilizó un acero galvanizado, la composición química (datos del fabricante) de la capa superficial se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química de la capa superficial del acero galvanizado

Elemento	C	Mn	S	P	Zn
%	0,15	0,6	< 0,04	< 0,04	99,1

Para el análisis por MEB, ángulo de contacto y monitorización del potencial de circuito abierto, las dimensiones de los cuerpos de prueba son 20 mm x 20 mm y para los ensayos de impedancia electroquímica las dimensiones de las muestras son 20 mm x 40 mm, las diferentes medidas de los cuerpos de prueba se deben, a la comodidad para ser utilizados en los equipos. Los substratos de acero galvanizado se lava con etanol y se seca con aire caliente, después son desengrasados con detergente neutro (pH = 7) a 70 °C por inmersión durante 10 minutos, después se lava con agua desionizada y se seca, finalmente se lava con etanol y son secadas con aire caliente.

Las reacciones de hidrólisis de las películas híbridas fueron realizadas con precursores alcoxidos (Tmspm) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) y (Teos) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) y se prepara en solución de Teos/alcohol/agua con adición de nitrato de cerio [0,01 M]. En una de las muestras fue adicionado 1% del fotoiniciador α , α -dimetil- α -hidroxiacetofenona, que posee una absorción de UV de 245-331 nm, para el proceso de curado. Luego de 24 horas de hidrólisis la solución tiene un pH = 4,75.

La aplicación de las soluciones conteniendo las películas híbridas hidrolizados fue realizada por medio del proceso de *dip-coating*, que consiste en sumergir el substrato perpendicularmente dentro de la solución que contiene el precursor y se retira con velocidad y temperatura controlada, luego se cura térmicamente en un horno a $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ por 20 minutos. La Tabla 2 muestra la descripción de las muestras utilizadas.

Tabla 2: Descripción de las muestras utilizadas, con sus respectivas velocidades de retirada

Muestra	Descripción
AG	Acero galvanizado sin revestimiento
AG/Sol-gel10	Acero galvanizado revestido con película híbrida ($v = 10\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)
AG/Sol-gel20	Acero galvanizado revestido con película híbrida ($v = 20\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)
AG/Sol-gel30	Acero galvanizado revestido con película híbrida ($v = 30\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)

La morfología de los revestimientos fue evaluada por MEB, utilizando un microscopio de marca JEOL 6060, con un sistema computacional de captura de imágenes. Las imágenes fueron observadas de planta para la identificación de la morfología superficial y en corte transversal para observar el espesor de las capas pretratadas. La microrugosidad de las superficies se evaluó con perfilómetro (PRO500 3D) registrando los movimientos de una sonda que se mueve sobre la superficie del material generando señales eléctricas que son representados gráficamente. La técnica de perfilometría es empleada para cuantificar la topografía superficial de un material.

El ángulo de contacto fue calculado por el método de la gota sésil, en un equipo desarrollado por el Laboratorio de Óptica y Laser del Instituto de Física de la UFRGS, mediante un programa de análisis de imágenes. Para las medidas de impedancia electroquímica se utilizó un potencióstato (Omnimtra Mod. PG-05) acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia (Solartron 1255). Los parámetros operacionales son: señal senoidal de 10 mV y barrido de 100 kHz a 10 mHz. El electrolito utilizado es una solución de NaCl [5%].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, muestra las micrografías obtenidas por MEB, para todos los sistemas estudiados AG/Sol-gel10, AG/Sol-gel20 y AG/Sol-gel30, luego de los proceso de dip-coating y curado.

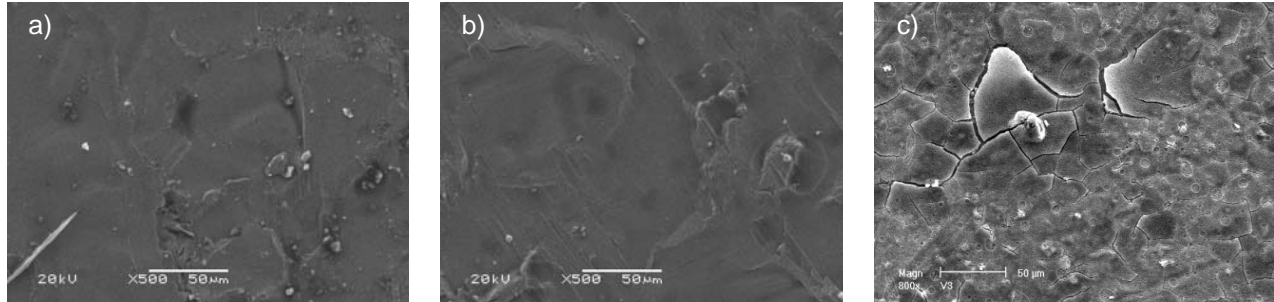


Fig. 1: Micrografías obtenidas por MEB, para los sistemas estudiados: a) AG/Sol-gel10, b) AG/Sol-gel20, c) AG/Sol-gel30.

Se observa que los sistemas AG/Sol-gel10 (Figura 1-a) y AG/Sol-gel20 (Figura 1-b) presenta un buen recubrimiento. El sistema AG/Sol-gel30 presenta la formación de fisuras y descascaramiento de la película en algunas regiones, en comparación a los sistemas anteriores, esto puede estar relacionado a la contracción de volumen en el revestimiento durante el proceso sol-gel, seguido de una disminución del espesor del revestimiento por una reorganización del material (Brinker & Hurd, 1994).

La transición sol-gel es acompañada por un aumento de tensiones internas en la película que puede llevar a la formación de fisuras. Si el gradiente de temperatura durante el secado es elevado facilitará un aumento de las tensiones internas y la propagación de las fisuras va a depender del espesor de la película formada. Existe un espesor crítico, en películas con espesores mayores al crítico las tensiones internas producidas durante el secado ocasiona la formación de fisuras en la capa (Osborne, 2001). El espesor de las películas fue determinado por análisis en corte transversal por MEB (Figura 2) y los resultados se presentan en la Tabla 3.

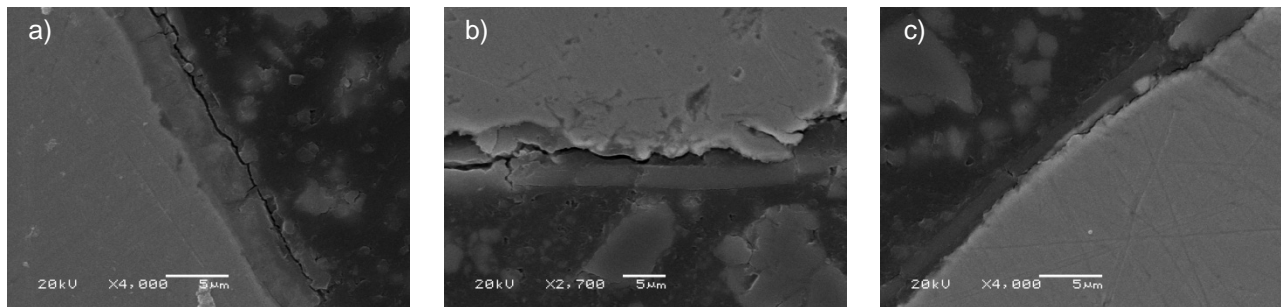


Fig. 2: Micrografías de corte transversal obtenidas por MEB, para los revestimientos a) AG/Sol-gel10, b) AG/Sol-gel20 y c) AG/Sol-gel30

Tabla 3: Espesor de la capa de los revestimientos híbridos

Muestra	Espesor (μm)	Desviación estándar
AG/Sol-gel10	3,03	0,31
AG/Sol-gel20	2,93	0,28
AG/Sol-gel30	1,75	0,22

Se observa que el espesor de la capa disminuye con el aumento de la velocidad de retirada (Figura 2 y Tabla 3). El proceso dip-coating, permite controlar el espesor de la película en función de la velocidad de retirada, a bajas velocidades de retirada y por el efecto de la gravedad una gran parte del sol es adsorbido a la superficie y se escurre durante la retirada formando una película de menos espesor, en el caso de una elevada velocidad de retirada el escurrimiento del sol no ocurre antes de la gelificación y la película llega a tener un mayor espesor (Brinker & Hurd, 1994).

Este comportamiento no ocurre en las pruebas realizadas (Figura 2 y Tabla 3), se observa que las películas formadas con velocidades de retirada menores (10 y 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) presentan espesores similar y mayor que la película formada a 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 3). Esto puede ser debido a que este sistema presenta fisuras en la película (Figura 1-c), indicando que hubo contracción de volumen durante el proceso de curado ocasionando una disminución del espesor de la película.

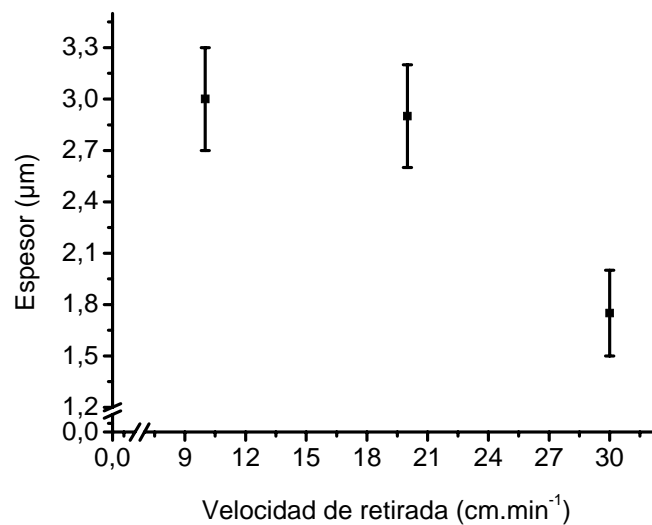


Fig. 3: Espesor de las capas híbridas versus velocidad de retirada.

La Figura 4 muestra las imágenes tridimensionales obtenidas por perfilometría para todos los sistemas estudiados y también para el AG, los valores de rugosidad se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Valores de rugosidad determinados por perfilometría

Rugosidad de La superficie			
Muestra	Ra medio (μm)	Rms medio (μm)	Pico a pico medio (μm)
AG	$0,72 \pm 0,27$	$0,86 \pm 0,31$	$3,79 \pm 0,83$
AG/Sol-gel10	$0,95 \pm 0,31$	$1,23 \pm 0,44$	$5,47 \pm 1,63$
AG/Sol-gel20	$0,89 \pm 0,19$	$1,12 \pm 0,25$	$5,06 \pm 1,41$
AG/Sol-gel30	$1,33 \pm 0,16$	$1,54 \pm 0,13$	$6,40 \pm 0,65$

Los revestimientos obtenidos con baja velocidad de retirada de 10 y 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (AG/Sol-gel10 y AG/Sol-gel20) presentan menores valores de rugosidad formando una película densa, compacta y más homogénea (Figura 1-a y Figura 1-b) en comparación al revestimiento con 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (AG/Sol-gel30), que presenta una rugosidad mayor, esto puede ser debido a que la película presenta la formación de fisuras y descascaramiento de la capa en algunas regiones (Figura 1-c), que confirma la contracción del volumen ocurrido en el revestimiento durante la obtención del proceso sol-gel, que es el responsable de ocasionar fisuras en la película.

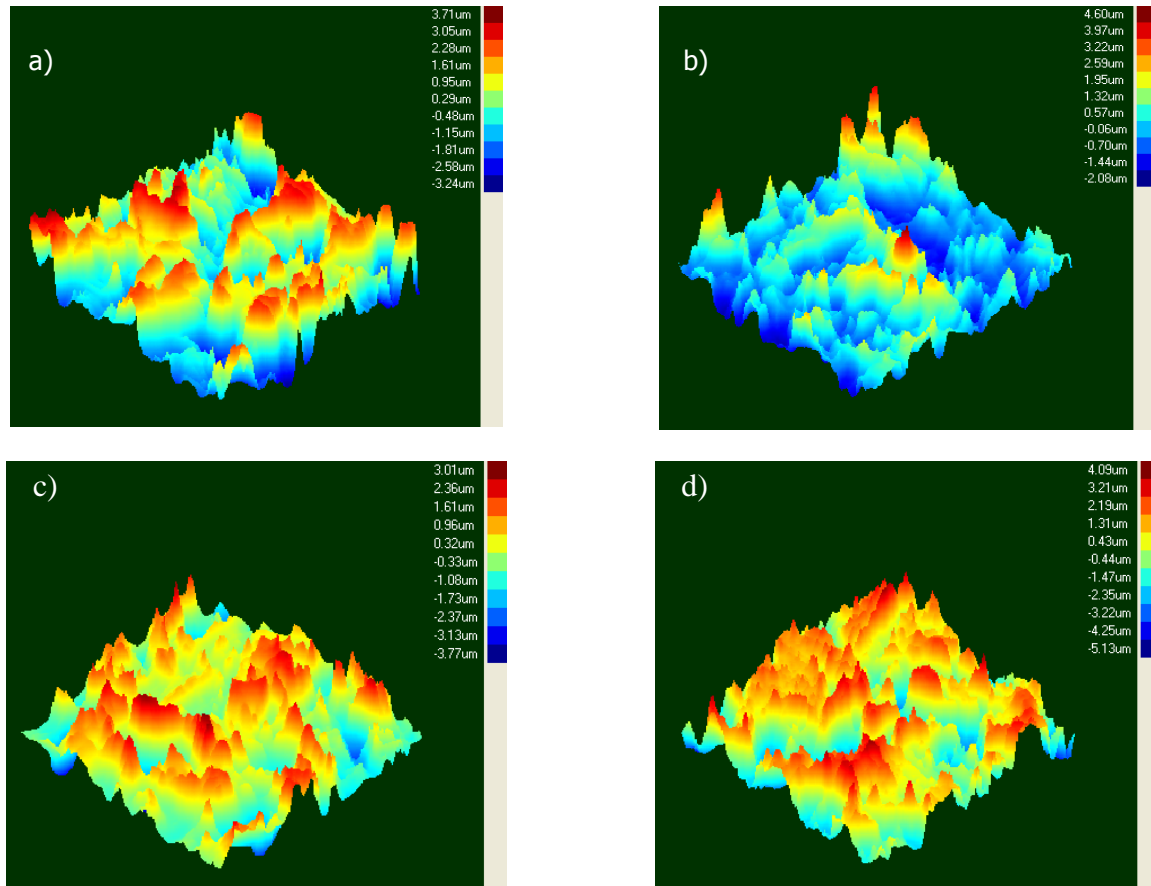


Fig. 4: Imágenes tridimensionales obtenidas por perfilometría para los sistemas (a) AG, (b) AG/Sol-gel10, (c) AG/Sol-gel20 y (d) AG/Sol-gel30

En la Tabla 5 se presenta los valores de los ángulos de contacto medidos por el método de la gota sésil y en la Figura 5, se presenta las imágenes de las gotas para todos los sistemas estudiados.

Tabla 5: Ángulo de contacto medio y desviación estándar

Muestra	Ángulo de
AG/Sol-gel10	111° ± 0,4
AG/Sol-gel20	92° ± 0,9
AG/Sol-gel30	76° ± 0,4
AG	66° ± 1,0

Se observa (Tabla 5 y Figura 5) que todos los revestimientos presentan un mayor ángulo de contacto en comparación al acero galvanizado sin revestimiento (AG), que indica que las películas redujeron la mojabilidad de la superficie y los sistemas AG/Sol-gel 10 y AG/Sol-gel20, con menores velocidades de retirada presentan mayores ángulos de contacto de 111° y 92° respectivamente (Tabla 5), por lo tanto poseen menor mojabilidad. Esto está asociado a que las películas presentan un comportamiento homogéneo, de forma densa y compacta (Figura 1-a, 1-b y Tabla 4). El sistema AG/Sol-gel30 tiene la película con el menor espesor (Tabla 3), ángulo de contacto, presenta fisuras y descascaramientos (Figura 1-c).

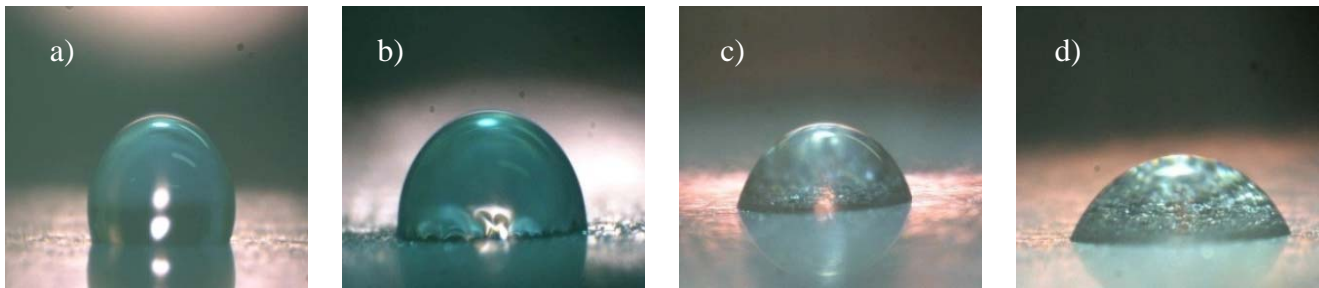


Fig. 5: Imágenes obtenidas para determinar el ángulo de contacto para los revestimientos: (a) AG/Sol-gel10, (b) AG/Sol-gel20, (c) Ag/Sol-gel30 y (d) AG

Los diagramas de impedancia electroquímica realizados por inmersión en NaCl [5 %], se presenta en la figuras 6-9. A partir de las curvas de Nyquist y Bode, para 1 hora de inmersión en NaCl (Figura 6) es posible observar que la resistencia a la corrosión de todas las películas híbridas es mayor en relación al acero galvanizado (Figura 6-a) y el valor del módulo de impedancia en estas películas es alto (Figura 6-b), evidenciando de esa forma el carácter protector de los revestimientos obtenidos.

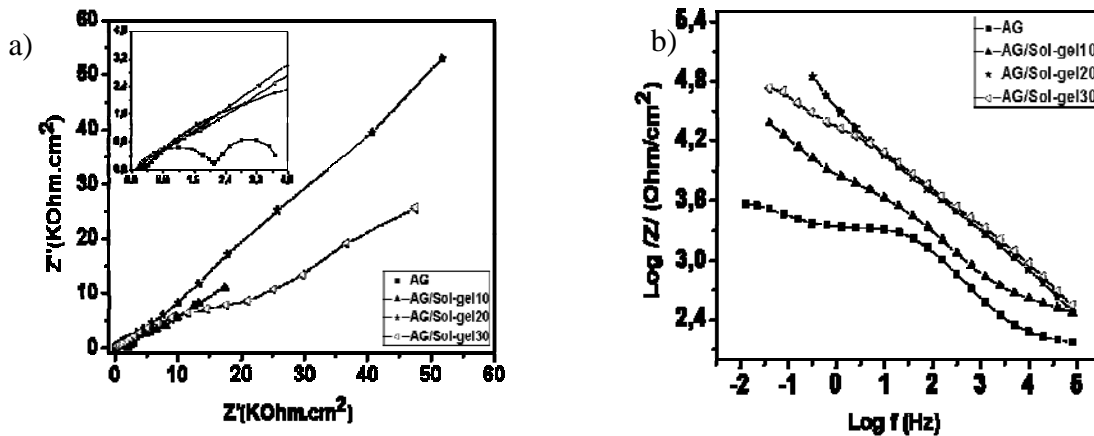


Fig. 6: Gráficos de impedancia (a) Nyquist, (b) Bode, con inmersión en NaCl [5%] por 1 hora

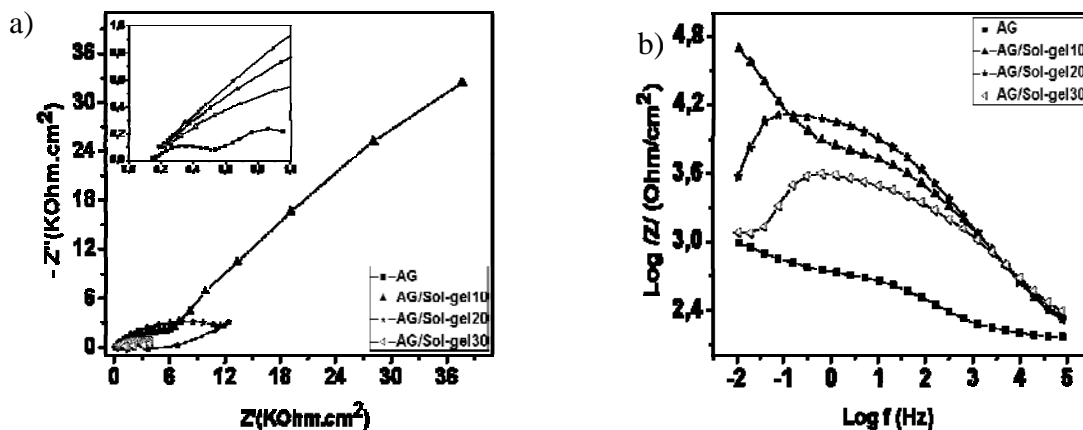


Fig. 7: Gráficos de impedancia (a) Nyquist, (b) Bode, con inmersión en NaCl [5%] por 24 horas

En 24 horas de inmersión (Figura 7) se observa que el sistema AG/Sol-gel10 (Figuran7-b) tiene el mayor módulo de impedancia y la resistencia a la corrosión cuatro veces más en relación al revestimiento AG/Sol-gel20 (Figura

7-a), esto puede estar asociado al hecho de tener una película con mayor espesor, bloqueando de forma más efectiva a los iones agresivos del electrolito. El sistema AG/Sol-gel10 tiene una resistencia a la corrosión ocho veces más que el sistema AG/Sol-gel30 (Figura 7-a), esto puede ser debido a que este último sistema presenta fisuras en la película por la contracción de volumen durante el proceso sol-gel y después la etapa de secado disminuye el espesor de la película. En 48 horas de inmersión en el electrolito NaCl [5 %] (Figura 8), los sistemas Ag/Sol-gel10 y AG/Sol-gel20, tienen altos valores de módulo de impedancia (Figura 8-a) y de resistencia a la corrosión (Figura 8-b). Esto está asociado al hecho de que estos revestimientos no presentan fisuras durante la formación de las películas durante el proceso sol-gel y son películas densas y compactas.

En 72 horas de inmersión (Figura 9) los revestimientos Ag/Sol-gel10 y AG/Sol-gel20, tienen aún altos valores de resistencia a la corrosión y módulo de impedancia en comparación al sistema Ag/Sol-gel30 y al acero galvanizado sin revestimiento. Es posible observar que todas las películas híbridas estudiadas obtuvieron mayores valores de resistencia a la corrosión y módulo de impedancia, después de 72 horas de inmersión, evidenciando la acción protectora de esos revestimientos.

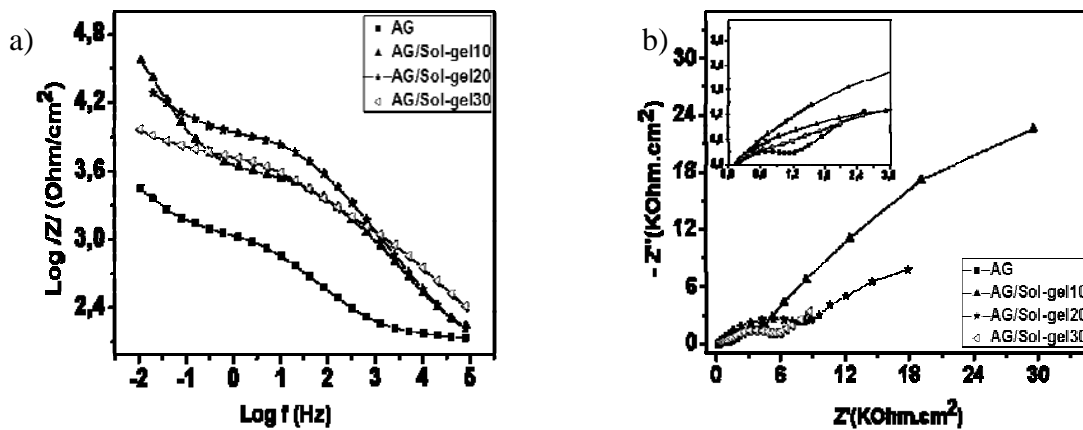


Fig. 8: Gráficos de impedancia (a) Nyquist, (b) Bode, con inmersión en NaCl [5%] por 48 horas

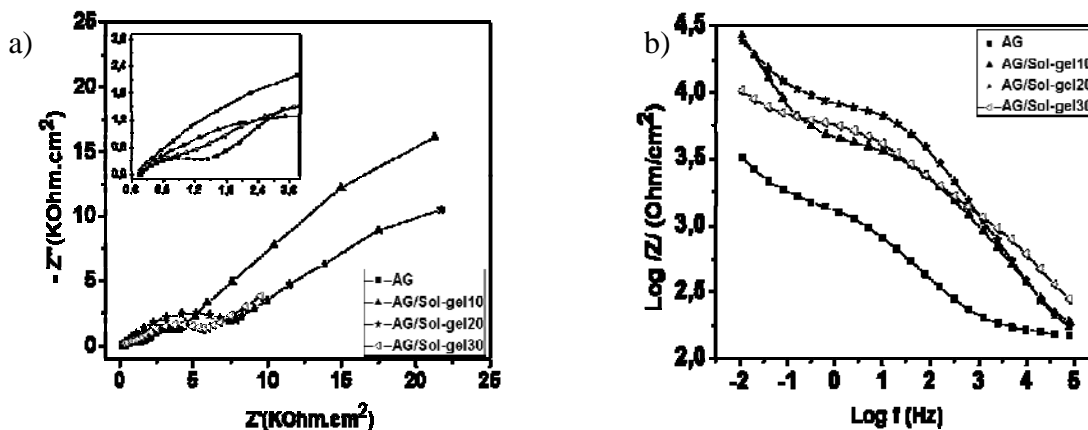


Fig. 9: Gráficos de impedancia (a) Nyquist, (b) Bode, con inmersión en NaCl [5%] por 72 horas

La figura 10, muestra las micrografías obtenidas por MEB, para los sistemas, luego de 72 horas de inmersión en NaCl [5 %]. A partir de las imágenes es posible observar que el sistema AG/Sol-gel10 (Figura 10-a) y AG/Sol-gel30 (Figura 10-c) presenta el menor y mayor ataque superficial respectivamente, en este último caso puede observarse los productos de corrosión en la superficie.

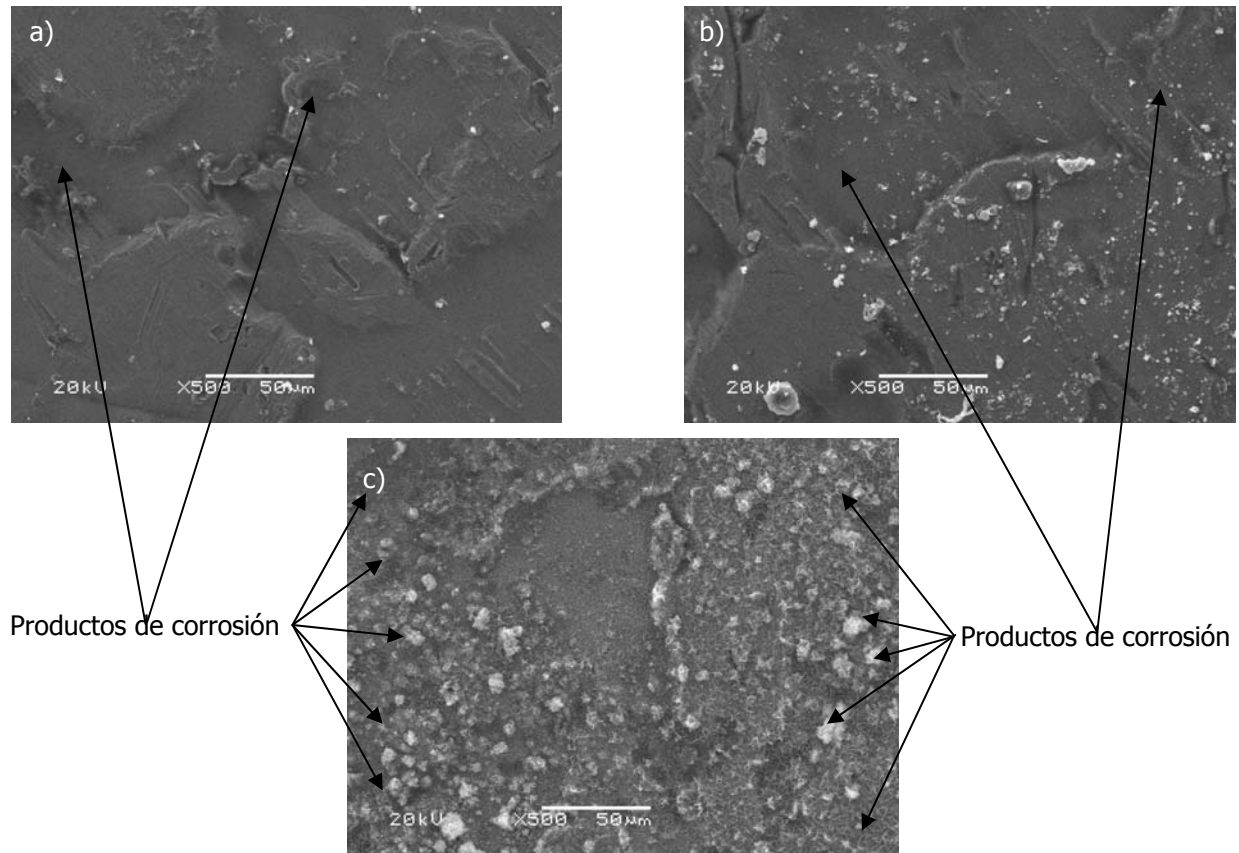


Fig. 10: Micrografías obtenidas por MEB, de las películas híbridas: (a) AG/Sol-gel10, (b) AG/Sol-gel20, (c) AG/Sol-gel30, después de 72 horas de ensayo de impedancia en NaCl [5 %]

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que las películas formadas con velocidades de retirada menores 10 y 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, presentan una película uniforme, sin fisuras y espesores similares y mayores que la película formada a con velocidad de retirada de 30 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

El sistema AG/Sol-gel30 presenta fisuras y el descascaramiento de la película en algunas regiones, esto puede estar asociado a la contracción del volumen y aumento de tensiones internas que ocurre luego de la etapa de secado debido a una reorganización en la película híbrida durante la obtención del revestimiento por el proceso sol-gel.

Las películas que presentaron mejores resistencia a la corrosión, se obtuvieron con menores velocidades de retirada (10 y 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) y de estos dos sistemas la película híbrida con 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidad de retirada presenta mejor desempeño contra la corrosión.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado con el apoyo de la CAPES, que es la entidad del gobierno Brasileiro orientado a la formación de recursos humanos. Los autores agradecen también el apoyo del CNPq, FAPERGS, Centro de Microscopia y al Laboratorio de Óptica y Laser del Instituto de Física de la UFRGS.

REFERENCIAS

1. Brinker, C.J. & Hurd, A.J. (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique. III France*, 4 (7), 1231-1242.
2. Costa, E. (1998). Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São, São Paulo. www.teses.usp.br/teses/disponiveis/.../LucianadeOliveiraMeloM.pdf
3. Deflorian, F., Rossi, S. & Fedrizzi, L. (2006). Silane pre-treatments on copper and aluminum. *Electrochimica Acta*, 51, 6097-6103
4. Hu., J.M., Liu, L., Zhang, J.Q. & Cao, C.N. (2006). Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[Triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy. *Electrochimica Acta*, 51, 3944-3949
5. Kunst, S.R. (2011). Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcóoxidos sobre o aço galvanizado. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/32022/000784737.pdf?sequence=1>
6. Mahmud, Z.A. (2010). Efecto de la textura de electrodepósitos de zinc en acero sobre su resistencia a la corrosión. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 1 (3), 15-25.
7. Metroke, T.L., Parkhill, R.L. & Knobbe, E.T. (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials a review. *Progress in Organic Coatings*, 41, 233-238.
8. Montemor, M.F. & Ferreira, M.G.S. (2007). Analytical and microscopic characterization of modified bis-[Triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films on magnesium AZ31 substrates. *Progress in Organic Coating*, 60, 228-237
9. Ooij, W.J.V. & Zhu, D. (2001). Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[Triethoxysilylpropyl] tetrasulfide on AA2024-T3 substrate. *Corrosion*, 57, 413-427
10. Ooij, W.J.V. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes – an overview. *Tsinghua Science and Technology*, 10, 639-664
11. Osborne, J.H. (2001). Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. *Progress in Organic Coatings*, 41, 280-286.
12. Seth, A., van Ooij, W.J. & Puomi, P.Z. (2007). Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals – An overview and mechanistic study. *Progress in Organic Coatings*, 58, 136-145.
13. Sheffer, M., Groysman, A. & Mandler, D. (2003). Process sol-gel. *Corrosion science*, 45, 2839-2904.
14. Trabelsiw, W., Triki, E., Dhoubi, L., Ferreira, M.G.S., Zheludkevich, M.L. & Montemor, M.F. (2006). The use of pré-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates. *Surface and Coating Technology*, 200, 4240-4250
15. Wang, D. & Bierwagen, G.P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327-338.

16. Zheludkevich, M.L., Serra, R. & Montemor, M.F. (2006). Corrosion protective properties of nanostructures sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface & Coatings Technology*, 200, 3084-3094.
17. Zhu, D. & Ooij, W.J.V. (2004). Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coating*, 49, 42-52.

