

Rivestimenti anticorrosivi organici-inorganici per leghe zama

C. Mele, S. Bagheri, C. Esposito Corcione, R. Striani

Una delle tecniche più diffuse per prevenire la corrosione sulle superfici metalliche è l'applicazione di un rivestimento protettivo. In questo studio sono state analizzate le proprietà protettive di due tipi di rivestimenti polimerici applicati su provini di zama. Sono stati impiegati dei rivestimenti protettivi ibridi organici-inorganici con ossido di grafene non funzionalizzato (GC) e funzionalizzato (FGC), rispettivamente. Le polveri utilizzate sono state caratterizzate dal punto di vista strutturale, morfologico e spettroscopico ed è stato dimostrato il successo della funzionalizzazione. La resistenza alla corrosione dei rivestimenti è stata valutata attraverso misure elettrochimiche (LSV, PS, EIS) e nebbia salina. I risultati hanno dimostrato che i rivestimenti utilizzati, in particolare quello con ossido di grafene funzionalizzato, forniscono una protezione anticorrosiva significativa. La spettroscopia Raman ha confermato l'efficacia protettiva del rivestimento FGC.

PAROLE CHIAVE: RESISTENZA ALLA CORROSIONE; RIVESTIMENTI PROTETTIVI; ZAMA; OSSIDO DI GRAFENE FUNZIONALIZZATO;

INTRODUZIONE

Le tecniche tradizionali di rivestimento dei metalli si basano su processi che richiedono spesso l'impiego di prodotti nocivi per l'ambiente e la salute umana per garantire un'elevata resistenza alla corrosione [1, 2]. Di conseguenza, le normative in ambito industriale impongono l'eliminazione di diversi prodotti potenzialmente pericolosi. Questo ambizioso obiettivo ha spinto la comunità scientifica a ricercare nuovi approcci per migliorare la resistenza alla corrosione dei metalli [3]. Nel corso degli anni, sono stati condotti numerosi studi, concentrandosi sullo sviluppo di rivestimenti polimerici per vari metalli, tra cui acciaio [4-8], ferro [9,10], leghe di magnesio [11,12] e alluminio [13,14]. L'uso dei silani ha generato particolare interesse per le loro potenzialità e sistemi ibridi organico-inorganici, basati sul metodo sol-gel, sono stati presi in considerazione per lo sviluppo di pretrattanti e top-coat con buone proprietà protettive per leghe di magnesio e acciai [1,15,16]. La tecnica sol-gel, utilizzata per rivestimenti organici su substrati metallici, consente di ottenere rivestimenti efficienti eliminando la necessità di un processo di lavaggio, riducendo così l'impatto ambientale. Il vantaggio principale di questa sintesi, rispetto ad altri metodi, risiede nell'uso di alcol non tossico e soluzioni acide diluite, senza la necessità di tensioattivi o altri additivi che potrebbero influire negativamente sulla

Claudio Mele, Sonia Bagheri, Carola Esposito Corcione, Raffaella Striani

Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento,
Lecce, Italia

morfologia e sulle proprietà del rivestimento [17]. I film sottili finiti inoltre garantiscono un'elevata adesione ai substrati e un'elevata stabilità chimica e termica [18, 19]. L'ossido di grafene è stato introdotto in rivestimenti organico-inorganici sviluppati con il metodo sol-gel, mostrando una straordinaria resistenza alla corrosione, proprietà auto-riparanti ed elevata resistenza termica e meccanica [20-22]. In questo lavoro sono state valutate le prestazioni anticorrosive di una miscela di silani preparata mediante tecnica sol-gel, con ossido di grafene non funzionalizzato (GC) e funzionalizzato (FGC) su campioni di zama.

MATERIALI E METODI

Preparazione di miscele e rivestimenti

Come substrato sono state utilizzate barre di zama (100 × 10 × 5 mm), lega composta da zinco, alluminio, magnesio e rame. Ogni campione è stato lavato con acqua e detergente per vetreria da laboratorio, quindi risciacquato con acqua corrente e asciugato con un panno imbevuto di etanolo. Le superfici in zama sono state rivestite, immergendo i campioni per 6 minuti nelle miscele sviluppate, lasciandoli asciugare a temperatura ambiente per 15 minuti e riscaldandoli poi in forno a 120°C per 1 ora. È stata utilizzata una miscela di tetraetossisilano (TEOS) e metiltrietossisilano (MTES), in rapporto in volume 1:1, mescolata con acqua distillata ed etanolo. Successivamente, è stato aggiunto acido acetico fino a pH 3 e la miscela è stata mantenuta a temperatura ambiente, agitandola fino al termine delle reazioni sol-gel. La formulazione di controllo (CC) è stata utilizzata come miscela base. La miscela GC è stata ottenuta disperdendo 0.4 g/l di ossido di grafene alla miscela CC, sonicata per 10 minuti. Per ottenere la miscela FGC, la polvere di GO e 3-amminopropiltrietossisilano (APTES) sono stati dispersi in Dimetilformammide (DMF) e agitati a 600 rpm a 85 °C per 2 ore. La miscela è stata quindi centrifugata in acqua demineralizzata a 10.000 giri al minuto per 15 minuti per eliminare solventi e sottoprodotti della reazione. Infine, il GO funzionalizzato è stato essiccato a 70 °C per 24 ore.

Caratterizzazione delle polveri

Lo studio morfologico del GO con e senza trattamento di funzionalizzazione è stato effettuato mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) Phenom XL G2. La diffrazione a raggi X (XRD) delle polveri di GO è stata ot-

tenuta con un microscopio Philips PW 1729, utilizzando la radiazione Cu-K α in modalità di riflessione. La caratterizzazione è stata completata con uno spettrometro FTIR-6300 Jasco.

Caratterizzazione delle miscele

La caratterizzazione reologica delle miscele è stata effettuata in un reometro a deformazione controllata (Malvern Kinexus Pro+). I test sono stati eseguiti con una geometria a piatti paralleli (raggio = 12,5 mm) in modalità stazionaria, a temperatura ambiente. Analisi termiche mediante calorimetria differenziale a scansione sono state utili per studiare il comportamento delle miscele in funzione della temperatura. Sono state eseguite scansioni dinamiche da 25 °C a 300 °C in atmosfera di azoto a una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.

Caratterizzazione dei rivestimenti

Il comportamento protettivo contro la corrosione dei rivestimenti è stato studiato mediante test di corrosione elettrochimici. Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando un potenziostato/galvanostato Parstat 2273. Il potenziale a circuito aperto (OCP) è stato monitorato per 60 minuti per garantire che le fluttuazioni di tensione rimanessero al di sotto di 5 mV. Sono stati condotti misure di voltammetria a scansione lineare (LSV) a una velocità di scansione di 1 mV/s e misure potenziostatiche a un potenziale fisso di -0,8 V per una durata di 60 minuti. Sono state inoltre condotte misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), nel range di frequenze da 1 MHz a 10 mHz, a OCP con un'ampiezza di 10 mV. I corrispondenti parametri di corrosione sono stati ricavati mediante un modello circuitale equivalente. Si è utilizzata una cella a tre elettrodi con un elettrodo in titanio platinato e un elettrodo Ag/AgCl che fungevano da contro elettrodo e da elettrodo di riferimento, rispettivamente. Tutti i potenziali sono riportati rispetto ad Ag/AgCl. Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente in una soluzione 1 M di NaCl. La composizione chimica dei campioni, sia rivestiti sia non rivestiti, prima e dopo i test di corrosione elettrochimica, è stata analizzata mediante spettroscopia Raman. Le misure sono state eseguite con un sistema confocale LabRam con un obiettivo 10x. La resistenza alla corrosione dei rivestimenti è stata ulteriormente valutata in conformità alla norma ISO 9227:2022 per le prove di corrosione in atmo-

sfere artificiali, utilizzando test in nebbia salina [23]. I test sono stati condotti con una camera Corrotherm 610E-400 a una temperatura di 35°C e una pressione di nebulizzazione di 1 atm.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione delle polveri

Le micrografie SEM delle polveri a base di ossido di grafene rivelano una struttura irregolare caratterizzata da vari strati sottili e sovrapposti (figura 1a). Lo spessore di alcune strutture lamellari, stimato dalle immagini, varia da circa 54 nm a 120 nm. La presenza di strutture a geometria sferica di circa 1 μm (figura 1b) è attribuita alla funzionalizzazione del GO con APTES. Il processo di funzionalizzazione prevede la formazione di gruppi ammino-silice sui fogli di GO attraverso legami ammidici (-CONH) [24].

L'analisi EDS ha confermato una notevole presenza di gruppi di silicio correlati al processo di funzionalizzazione dell'ossido di grafene (figura 1c e 1d). L'analisi XRD si è dimostrata preziosa nello studio delle modifiche strutturali del GO derivanti dal processo di funzionalizzazione (figura 1e). In particolare, il GO commerciale presenta la caratteristica struttura cristallina della grafite, con un intenso picco di diffrazione a $2\theta = 26,31^\circ$. Dopo la funzionalizzazione, il grado di cristallinità si è quasi dimezzato, passando da 0,99 per il GO a 0,51 per il FGO, accompagnato da un leggero spostamento del picco di diffrazione (da $26,31^\circ$ a $26,27^\circ$) e dalla comparsa di piccoli picchi di diffrazione $10,4^\circ$, $5,9^\circ$ e $21,7^\circ$. L'aumento nella distanza interplanare è indizio dell'introduzione di gruppi funzionali tra i fogli di GO in seguito al processo di funzionalizzazione, che induce modifiche superficiali [25], in linea con i risultati SEM.

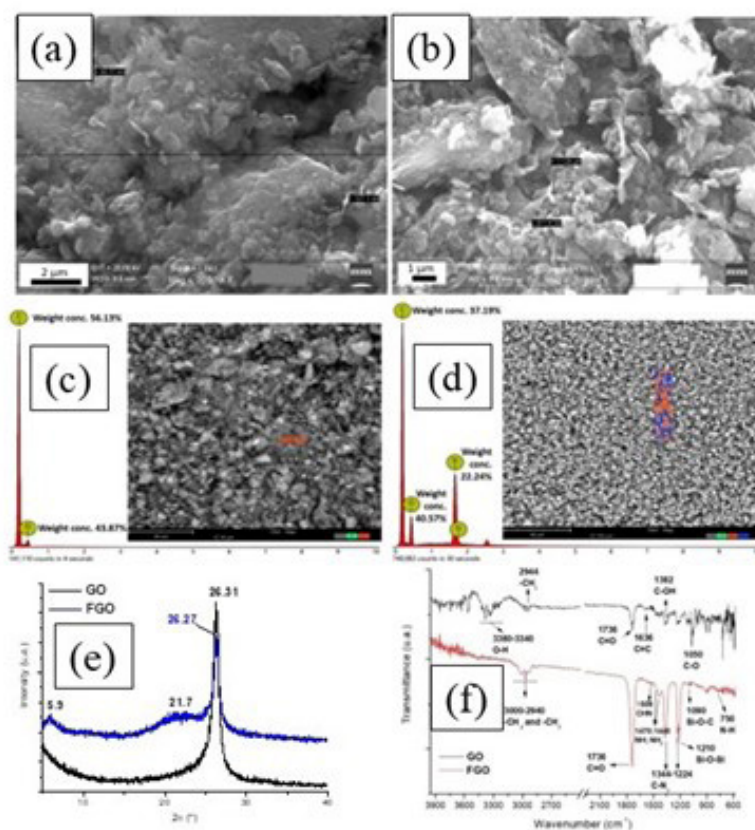


Fig.1 - Immagini SEM a 20000x di ossido di grafene (a) e ossido di grafene funzionalizzato (b); analisi EDS di ossido di grafene (c) e ossido di grafene funzionalizzato (d); spettri XRD di ossido di grafene e ossido di grafene funzionalizzato (e); spettri FTIR di ossido di grafene e ossido di grafene funzionalizzato (f) / SEM images at 20000x magnitude of graphene oxide (a) and functionalized graphene oxide (b); EDS analysis of graphene oxide (c) and functionalized graphene oxide (d); XRD spectra of graphene oxide and functionalized graphene oxide (e); FTIR spectra of graphene oxide and functionalized graphene oxide (f).

Lo spettro FTIR dell'ossido di grafene (GO), riportato in figura 1f, rivela la presenza di gruppi O-H con vibrazioni di stretching nell'intervallo $3380-3340\text{ cm}^{-1}$, e di bending dei gruppi C-OH a 1382 cm^{-1} . Sono state individuate anche le bande CH_2 a 2944 cm^{-1} e le vibrazioni di stretching C=O e C=C a 1736 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} , rispettivamente. La presenza di gruppi C=O in GO suggerisce la possibilità di formazione di legami covalenti con altri gruppi funzionali [26, 27]. Infine, le vibrazioni di stretching C-O-C dei gruppi epossidici di GO sono state identificate a 1050 cm^{-1} . Il processo di funzionalizzazione con amminosilano ha portato alla formazione di gruppi contenenti azoto, come evidenziato dalla banda a 1224 cm^{-1} (stretching C-N) nello spettro del GO funzionalizzato (figura 1f). Le vibrazioni di Si-O-Si e Si-O-C a 1210 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , rispettivamente, suggeriscono una funzionalizzazione covalente. Nell'intervallo $3000-2940\text{ cm}^{-1}$, sono visibili le vibrazioni di stretching simmetriche e asimmetriche dei gruppi CH_2 e CH_3 , indicando la presenza di APTES sulla superficie del GO [28]. I segnali a 750 cm^{-1} (N-H), 1224 cm^{-1} (C-N) e 1508 cm^{-1} (CHN) indicano la reazione tra i gruppi amminici dell'amminosilano e i gruppi epossidici del GO [28]. Inoltre, le bande a 1470 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} rivelano le vibrazioni dei gruppi amminici legati da legami a idrogeno, rispettivamente NH e NH_2 [28].

Caratterizzazione reologica e termica delle miscele liquide

Per valutare il metodo di applicazione appropriato per le formulazioni sviluppate su substrati metallici, sono state condotte misure reologiche per le miscele liquide. Le curve reologiche rivelano un comportamento pseudoplastico per tutte le formulazioni (figura 2a). Sebbene tutte le miscele partano da valori di viscosità comparabili (circa $0,3\text{ Pa}\cdot\text{s}$), la viscosità di ciascuna formulazione diminuisce con la velocità di taglio, raggiungendo valori costanti diversi alle alte velocità di taglio. In particolare, con la miscela GC si sono ottenuti valori di viscosità ($5\text{ mPa}\cdot\text{s}$) più vicini a quelli dell'acqua, mentre con la miscela FGC valori di viscosità di un ordine di grandezza superiori (circa $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Ciò suggerisce che la GC è la formulazione più adatta per metodi di applicazione che richiedono elevate velocità di taglio, come il rivestimento a spruzzo, mentre la FGC può essere applicata a immersione o a rullo.

Le misure DSC hanno fornito informazioni su temperature e tempi coinvolti nel processo di formazione del rivestimento (figura 2b e 2c).

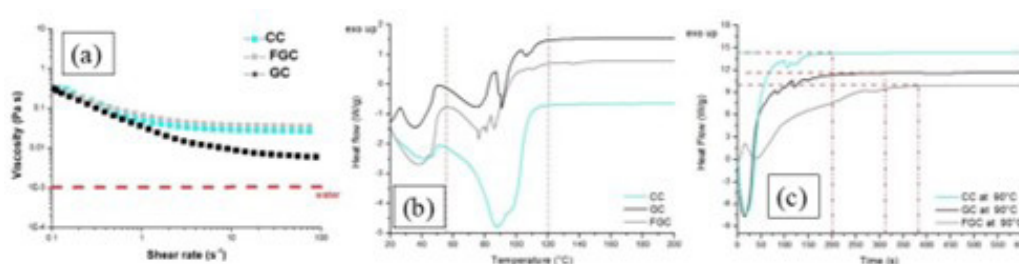


Fig.2 - Curve reologiche (a), DSC delle scansioni dinamiche (b) e isoterme (c) della formulazione di controllo (CC), del rivestimento a base di GO (GC) e a base di GO funzionalizzato (FGC) / *Rheological plots (a), DSC curves of dynamic (b) and isothermal scans (c) of control formulation (CC), GO-based coating (GC) and functionalized GO-based coating (FGC).*

Proprietà dei rivestimenti

La resistenza alla corrosione dei rivestimenti sui campioni di zama è stata studiata attraverso diversi test elettrochimici eseguiti in una soluzione di NaCl 1 M. Lo spessore dei rivestimenti realizzati è stato misurato con un micrometro

digitale e, mediamente, è risultato pari a 130 ± 10 micron. L'OCP dei campioni è stato monitorato per 60 minuti fino a raggiungere uno stato stazionario. Successivamente, sono state eseguite misure LSV sui campioni senza e con rivestimento (figura 3).

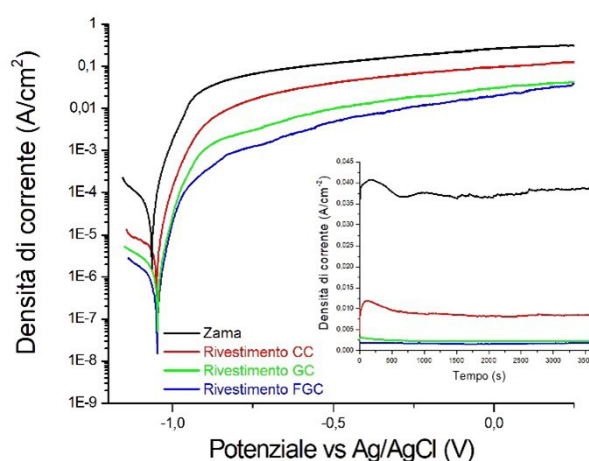


Fig.3 - Curve LSV in NaCl 1 M per i campioni di zama senza e con rivestimento. Inset: Densità di corrente misurata con misure potenziostatiche a -0.8 V in NaCl 1M per i campioni di zama senza e con rivestimento / *LSV plots of uncoated and coated zamak samples in 1 M NaCl solution. Inset: Current density measured following potentiostatic measurements at -0.8 V on uncoated and coated zamak samples in 1 M NaCl solution.*

Si osserva che, dopo la regione di attività, all'aumentare del potenziale la densità di corrente è rimasta pressoché costante, indicando la possibile formazione di uno strato di ossido sulla superficie. Come previsto, con il campione di zama nudo sono stati osservati un valore di E_{corr} più negativo e correnti anodiche molto più elevate rispetto ai campioni rivestiti, presentando una resistenza alla corrosione significativamente inferiore per il campione nudo. I parametri di corrosione sono stati estratti dai grafici potenziodinamici e i risultati sono riportati in tabella 1. I

campioni rivestiti hanno sostanzialmente lo stesso E_{corr} e il campione rivestito con FGC presenta la densità di corrente più bassa tra i rivestimenti testati, leggermente inferiore a quella del campione rivestito con GC. I valori di resistenza di polarizzazione dimostrano l'effetto protettivo dei rivestimenti, riducendo significativamente la velocità di corrosione del campione di zama e, in particolare, il rivestimento FGC fornisce il massimo livello di resistenza alla corrosione.

Tab.1 - Parametri di corrosione dei campioni con e senza rivestimento, estratti alle curve LSV / *Corrosion parameters of the uncoated and coated samples extracted from the LSV plots.*

Parametro	Non rivestito	Rivestito con CC	Rivestito con GC	Rivestito con FGC
E_{corr} (V)	-1.06	-1.05	-1.04	-1.04
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	7.81	0.51	0.16	0.09
R_p (Ω)	1.85	67.00	175.29	226.47

Per approfondire lo studio della resistenza alla corrosione dei rivestimenti sviluppati, sono state eseguite misure potenziostatiche, applicando -0,8 V per 60 minuti. I campioni esaminati hanno mostrato un aumento iniziale della densità di corrente, seguito da una stabilizzazione e, dopo

1 ora, sono state osservate densità di corrente pressoché costanti (Inset di figura 3). I valori asintotici di densità di corrente con i campioni rivestiti sono nettamente inferiori rispetto al campione non rivestito. Come mostrato dalle curve LSV, vi è una leggera differenza tra la resistenza alla

corrosione dei campioni rivestiti FGC e GC. Pertanto, le misure elettrochimiche sottolineano l'efficacia dei rivestimenti applicati nel fornire protezione dalla corrosione per i campioni di zama. Inoltre, la funzionalizzazione GC sembra avere un effetto limitato ma misurabile sulla resistenza alla corrosione.

Il comportamento dei campioni rivestiti è stato ulteriormente esaminato mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Sono stati osservati due loop capacitivi. Dai diagrammi di Nyquist (figura 4a), per i campioni rivestiti con FGC si ha un maggiore diametro del semicerchio, indice di una più elevata resistenza alla corrosione [29, 30], mentre si ha un diametro minore con il campione non rivestito. I dati EIS sono stati analizzati con un modello circuito equivalente (figura 4b). Per i campioni rivestiti sono evidenti due costanti di tempo. La costante alle alte

frequenze corrisponde alla resistenza del film interfacciale (R_1), correlata alla resistenza dei prodotti di corrosione formati sulle superfici del campione. La costante alle basse frequenze è associata alla resistenza al trasferimento di carica (R_2) all'interfaccia elettrodo/elettrolita, dipendente dal rivestimento [29, 31]. In particolare, R_2 risulta significativamente più elevato per la zama rivestita con GC e FGC rispetto ai campioni nudi e rivestiti con CC. I risultati EIS risultano così in linea con quelli ottenuti con LSV e PS. In figura 4c sono riportati i diagrammi di Nyquist per il campione di zama non rivestito e con rivestimento FGC, al variare del tempo di immersione. Si osserva una riduzione della resistenza nel tempo, maggiormente evidente in assenza di rivestimento.

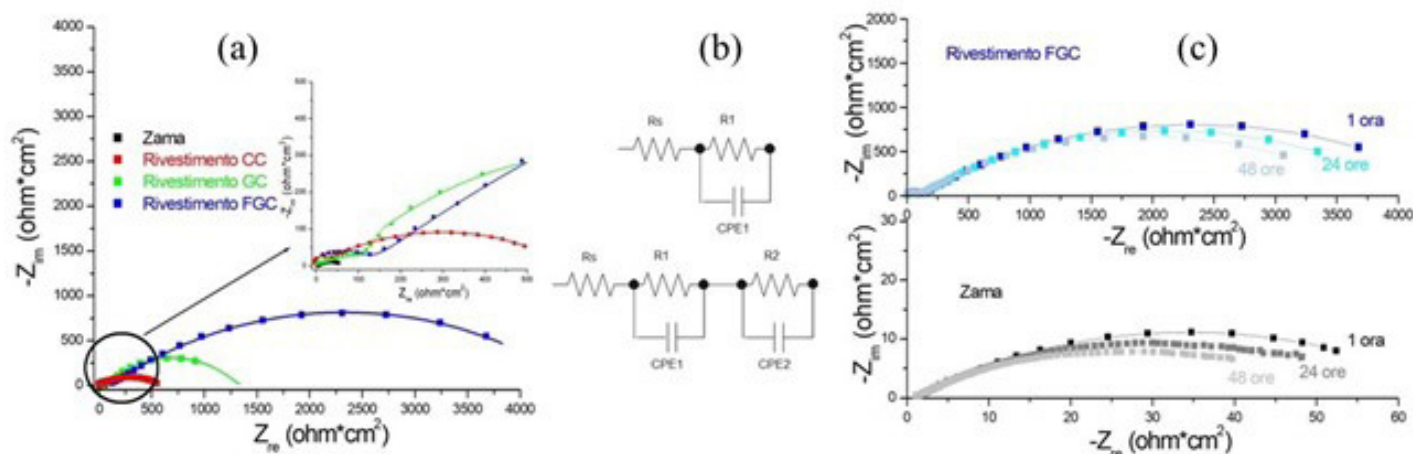


Fig.4 - Diagrammi di Nyquist per i campioni di zama in 1 M NaCl dopo 1 ora di immersione, senza e con rivestimento (a), relative curve di fit (b) e diagrammi al variare del tempo di immersione / *Nyquist plots of uncoated and coated zamak samples in 1 M NaCl solution after 1 hour of immersion (a), related fitting results (b) and plots varying the immersion time (c).*

I campioni di zama, con e senza rivestimento FGC, sono stati studiati anche mediante spettroscopia Raman, sia prima sia dopo corrosione controllata, ottenuta con test PS a -0,8 V (figura 6) per un'ora. La presenza di un picco a 574 cm⁻¹ nello spettro del campione di zama pristino è correlata alla formazione di un ossido in seguito a esposizione atmosferica e può essere attribuita al modo A₁(LO), caratteristico dell'ossido di zinco [32, 33]. Nello spettro del campione di zama rivestito con FGC, le bande os-

servate a 498 cm⁻¹ e a 800 cm⁻¹ sono caratteristiche della vibrazione stretching Si-O-Si dei ponti silossanici del rivestimento polimerico [34]. A 1330 cm⁻¹ e 1612 cm⁻¹ si osservano le bande D e G del GO [35]. I picchi nella regione tra 2920 cm⁻¹ e 2980 cm⁻¹ corrispondono a vibrazioni di stretching $\nu(\text{CH}_3)$ simmetriche e asimmetriche [36].

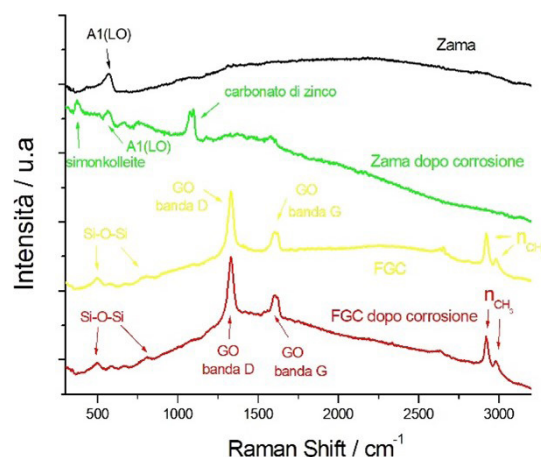


Fig.5 - Spettri Raman dei campioni di zama, senza e con rivestimento, prima e dopo attacco corrosivo, applicando un potenziale di 0.8 V per un'ora / *Raman spectra of uncoated and coated zamak samples before and after corrosion attack, by applying a potential of 0.8 V for 1 hour.*

Dopo l'attacco corrosivo, lo spettro del campione di zama non rivestito mostra due picchi aggiuntivi: a 370 cm⁻¹, presumibilmente corrispondenti alla formazione di Zn(Cl)₂(Zn[OH]₂)₄ (simonkolleite), e a 1078 cm⁻¹ attribuiti al carbonato di zinco [37]. Inoltre, nello spettro della zama rivestita con FGC dopo la corrosione, rimangono visibili le caratteristiche bande di vibrazione del silossano e le bande D e G e le vibrazioni di stretching ν(CH₃) asimmetriche. Tali risultati indicano che il rivestimento applicato resiste efficacemente all'attacco corrosivo, come confermato dall'assenza di picchi associati all'ossido di zinco nel campione rivestito dopo l'esposizione alla corrosione.

Per valutare l'azione protettiva a lungo termine dei rivestimenti, è stato condotto anche il test in nebbia salina (figura 7). Il rivestimento CC ha mostrato i primi segni di corrosione entro le prime 48 ore. Entrambi i rivestimenti a base di GO hanno dimostrato efficacia fino a 240 ore, sebbene il rivestimento GC abbia iniziato a mostrare prima i primi segni di corrosione. Alle 312 ore, i campioni GC hanno mostrato un aumento di macchie biancastre, mentre il rivestimento FGC ha mostrato notevoli proprietà protettive, con la comparsa di pochi segni di corrosione dopo 240 ore e un'ottima protezione anche dopo 312 ore.

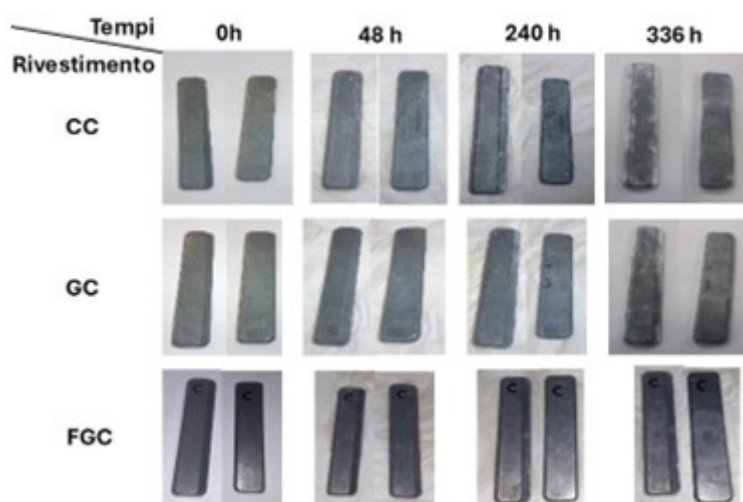


Fig.6 - Foto dei campioni rivestiti con CC, GC e FGC, testati in nebbia salina / *Pictures of CC, GC and FGC coatings tested by salt spray test.*

Il rivestimento ibrido fornisce protezione dalla corrosione principalmente fungendo da barriera compatta e idrofobica. I silani subiscono idrolisi e successiva condensazione per formare una rete silossanica altamente reticolata, che presenta una forte adesione interfacciale al substrato metallico. Parallelamente, la resina metacrilica rinforza la fase organica del rivestimento, conferendo ulteriore tenacità e flessibilità che contribuiscono a mitigare la formazione di crepe o cedimenti meccanici. Il contributo sinergico dei gruppi silanici e dei segmenti organici aumenta il carattere idrofobico del film, riducendo efficacemente l'assorbimento di acqua e limitando la permeazione di specie aggressive come ioni cloruro e ossigeno disciolto. Questi effetti combinati si traducono in uno strato protettivo robusto e duraturo che separa fisicamente la superficie metallica dall'ambiente corrosivo circostante. La funzionalizzazione del grafene ossido sembra migliorare la compatibilità e l'interazione tra filler e matrice ibrida organico-inorganica, portando alla formazione di un film più compatto e coerente e in una maggiore tortuosità dei percorsi di diffusione delle specie corrosive, potenziando così l'effetto barriera e la durabilità del rivestimento.

sono stati sviluppati utilizzando il metodo sol-gel. La funzionalizzazione è stata confermata dalla presenza di gruppi ammino-silice sui fogli di GO, osservata dall'analisi SEM-EDS, dalla formazione di gruppi C-N, visibili negli FTIR e dall'aumento della distanza interplanare osservata con XRD, indizio dell'avvenuta incorporazione di gruppi funzionali tra i fogli di GO. Test elettrochimici, tra cui misure LSV, potenziostatiche ed EIS, abbinati a test in nebbia salina, hanno dimostrato che entrambi i rivestimenti hanno ridotto significativamente la velocità di corrosione dei campioni di zama, con risultati leggermente migliori per FGC. Anche la spettroscopia Raman ha confermato l'efficacia del rivestimento FGC. Il rivestimento ibrido esercita la sua azione anticorrosiva principalmente come barriera compatta e idrofobica, grazie alla formazione di una rete silossanica fortemente aderente e alla presenza della resina metacrilica che ne aumenta tenacità e flessibilità. La sinergia tra le componenti organiche e inorganiche riduce la permeabilità a specie aggressive, mentre la funzionalizzazione migliora la compattezza e la tortuosità del film, rafforzando ulteriormente l'effetto barriera e la durabilità del rivestimento.

CONCLUSIONI

Due rivestimenti a base di silani, arricchiti con ossido di grafene (GO) e GO funzionalizzato con amminosilano,

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Longhi, S.R. Kusta, L.V.R. Beltrami, E.K. Kerstner, C.I.S. Filho, V.H.V. Sarmiento, C. Malfatti, Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates, *Mater. Res.* 18 (2015) 1140–1155.
- [2] B. Bozzini, A. Gianoncelli, G. Kourousias, M. Boniardi, A. Casaroli, S. Dal Zilio, R. Hussain, M.K. Abyaneh, M. Kiskinova, C. Mele, S. Tedeschi, G.P. De Gaudenzi, The role of chromium in the corrosion performance of cobalt-and cobalt-nickel based hardmetal binders: A study centred on X-ray absorption microspectroscopy, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 92 (2020) 105320.
- [3] R. Hsissou, R. Lachhab, A. El Magri, S. Echihi, H.R. Vanaei, M. Galai, M. Ebn Touhami, M. Rafik, Synthesis characterization and highly protective efficiency of Tetraglycidylxy Pentanal epoxy Prepolymer as a potential corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium, *Polymers*, 14 (2022) 1–14.
- [4] S. Sathiyarayanan, S. Azim, S.G. Venkatachari, A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂ composite for steel, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 2068–2074.
- [5] T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Nam, V.K. Oanh, N. Jorcin, Jean-Baptiste Pébère, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7408–7415.
- [6] M. Huang, H. Zhang, J. Yang, Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings, *Corros. Sci.* 65 (2012) 561–566.
- [7] P. Volovitch, T.N. Vu, C. Allély, A. Abdel Aal, K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn-Al-Mg coatings on steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2437–2445.
- [8] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, M.E. Druart, Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel, *Prog. Org. Coatings.* 66 (2009) 118–128.

- [9] S. de Souza, Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7574–7581.
- [10] A. Olad, M. Barati, S. Behboudi, Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron, *Prog. Org. Coatings*. 74 (2012) 221–227.
- [11] S. Sathiyarayanan, S. Azim, S.G. Venkatachari, Corrosion resistant properties of polyaniline–acrylic coating on magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2113–2117.
- [12] R.G. Hu, S. Zhang, J.F. Bu, C.J. Lin, G.L. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Prog. Org. Coatings*. 73 (2012) 129–141.
- [13] B. Doğru Mert, Corrosion protection of aluminum by electrochemically synthesized composite organic coating, *Corros. Sci.* 103 (2016) 88–94.
- [14] D.B. Mitton, A. Carangelo, A. Acquesta, T. Monetta, M. Curioni, F. Bellucci, Selected Cr (VI) replacement options for aluminum alloys: a literature survey, *Corros. Rev.* 35 (2017) 365–381.
- [15] V. Barranco, N. Carmona, J.C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, M.A. Villegas, Electrochemical study of tailored sol–gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy, *Prog. Org. Coatings*. 68 (2010) 347–355.
- [16] A.M. Atta, O.A. Ezzat, A.M. El-Saeed, A.M. Tawfeek, N.I. Sabeela, Self-healing of chemically bonded hybrid silica/epoxy for steel coating, *Prog. Org. Coatings*. 141 (2020) 105549.
- [17] A. Sobolev, A. Musin, G. Whyman, K. Borodianskiy, O. Krichevski, A. Kalashnikov, M. Zinigrad, Stabilization of cubic phase in scandium-doped zirconia nanocrystals synthesized with sol–gel method, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 3236–3243.
- [18] D. Thomas, R. R. E. Philip, R. Sindhu, S.B. Ulaeto, A. Pugazhendhi, M.K. Awasthi, Developments in smart organic coatings for anticorrosion applications: a review, *Biomass Convers. Biorefinery*. 12 (2022) 4683–4699.
- [19] A. Czapryński, Microstructure and abrasive wear resistance of metal matrix composite coatings deposited on steel grade AISI 4715 by powder plasma transferred arc welding part 1. Mechanical and structural properties of a cobalt-based alloy surface layer reinforced with particles of titanium carbide and synthetic metal–diamond composite, *Materials*. 14 (2021) 2382.
- [20] S. V. Harb, A. Trentin, R.F.O. Torrico, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metallic surfaces, in: *New Technol. Prot. Coatings*, 2017: pp. 19–51.
- [21] J. Li, J. Cui, J. Yang, Y. Ma, H. Qiu, J. Yang, Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection, *Prog. Org. Coatings*. 99 (2016) 443–451.
- [22] B. Bozzini, C. Mele, A. Fanigliulo, B. Busson, F. Vidal, A. Tadjeddine, An SFG investigation of Au(111) and Au(210) electrodes in aqueous solutions containing KCN and cetylpyridinium chloride, *J. Electroanal. Chem.*, 574 (2004) 85–94.
- [23] ISO 9227:2022 Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests, 2022.
- [24] C. Donga, S. Mishra, A. Aziz, L. Ndlovu, A. Kuvarega, A.K. Mishra, Functionalized Magnetic Nanosilica Graphene Oxide (MGO) Nanocomposite for the Comparative Adsorption of the Heavy Metal (Pb(II), Cd(II) and Ni(II)) ions from Aqueous Solution, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 32 (2022) 2235–2248.
- [25] N.F.T. Arifin, N.A.N. Zulkipli, N. Yusof, A.F. Ismail, F. Aziz, W.N. Wan Salleh, J. Jaafar, N.A.H.M. Nordin, N. Sazali, Preparation and characterization of APTES- functionalized graphene oxide for CO₂ adsorption, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* 61 (2019) 297–305.
- [26] T. Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-Anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw, P. Limsuwan, Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets, *Procedia Eng.* 32 (2012) 759–764.
- [27] B. Bozzini, A. Gianoncelli, B. Kaulich, C. Mele, M. Prasciolu, M. Kiskinova, Electrodeposition of manganese oxide from eutectic urea/choline chloride ionic liquid: An in-situ study based on soft X-ray spectromicroscopy and visible reflectivity, *J. Power Sources*, 211 (2012) 71–76.
- [28] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol–gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018) 45–59.
- [29] Y. Meng, L. Liu, D. Zhang, C. Dong, Y. Yan, A.A. Volinsky, L.N. Wang, Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, *Bioact. Mater.* 4 (2019) 87–96.
- [30] F.W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu, W. Khoo, A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A2080–A2086.
- [31] Z. Ahaliabadeh, V. Mikkulainen, M. Mantymaki, S. Mousavihashemi, J. Lahtinen, Y. Lide, H. Jiang, K. Mizohata, T. Kankaanpää, T. Kallio, Understanding the stabilizing effects of nanoscale metal oxide and Li-metal oxide coatings on lithium-ion battery positive electrode materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021).
- [32] A. Khan, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J. Pakistan Mater. Soc.* 4 (2010) 5–9.
- [33] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Raman effect in zinc oxide, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570.
- [34] A.A. Issa, A.S. Luyt, Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: a review, *Polymers* 11 (2019).
- [35] S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Díaz, M.M. Velazquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 10123–10129.
- [36] L. Bistricic, V. Borjanovic, L. Mikac, V. Dananic, Vibrational spectroscopic study of poly(dimethylsiloxane)-ZnO nanocomposites, *Vib. Spectrosc.* 68 (2013) 1–10.
- [37] T. Ohtsuka, M. Matsuda, In situ Raman spectroscopy for corrosion products of zinc in humidified atmosphere in the presence of sodium chloride precipitate, *Corrosion* 59 (2003) 407–413.

Organic-inorganic anticorrosive coatings for zamak

A common technique for preventing corrosion on metal surfaces is the application of a protective coating. In this study, the protective properties of two types of polymeric coatings applied on zamak specimens were investigated. Hybrid organic-inorganic protective coatings with non-functionalized (GC) and functionalized (FGC) graphene oxide, respectively, were employed. The powders used were characterized from a structural, morphological and spectroscopic point of view and the successful functionalization was demonstrated. The corrosion resistance of the coatings was evaluated through electrochemical measurements (LSV, PS, EIS) and salt spray. The results demonstrated that the coatings with FGC provide significant anticorrosive protection. Raman spectroscopy confirmed the protective efficacy of the FGC coating.

KEYWORDS: CORROSION RESISTANCE, PROTECTIVE COATINGS, ZAMAK, FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE;

[TORNA ALL'INDICE >](#)