

AÇO GALVANIZADO PRÉ-TRATADO COM FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA E DA DUPLA CAMADA¹

Sandra Raquel Kunst²
Paloma Bertoli³
Karine Parise³
Juliana Grolli Lucca³
Gustavo Ludwig⁴
Célia de Fraga Malfatti⁵

Resumo

Os revestimentos híbridos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação. A cinética das reações de hidrólise e condensação varia com a modificação da temperatura de cura havendo alterações nas propriedades intrínsecas do gel, podendo-se obter aumento na espessura de camada e melhorando o efeito barreira contra a corrosão, entretanto, também pode-se obter esse mesmo efeito aumentando-se o número de camadas, mas tendo o cuidado de evitar problemas de delaminação. O objetivo do trabalho é revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), com adição de nitrato de cério (0,01M) e do plastificante de polietileno glicol na concentração de 60 g/L. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*, aplicando-se monocamada e dupla camada. Os filmes foram curados em diferentes temperaturas (60 e 90°C) durante 20 minutos. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico e morfológico. Resultados mostraram que a temperatura e o número de camadas interferem na formação dos filmes híbridos e do efeito barreira contra a corrosão. Os filmes híbridos obtidos na temperatura de 60°C e com dupla camada apresentaram melhor desempenho eletroquímico.

Palavras-chave: Filmes híbridos; Aço galvanizado; Temperatura; Corrosão.

GALVANIZED STEEL PRETREATED WITH HYBRID FILMS OBTAINED BY THE SOL-GEL PROCESS: INFLUENCE OF CURING TEMPERATURE AND THE DOUBLE LAYER

Abstract

The hybrid coatings obtained by the sol-gel process are based on two important reactions: hydrolysis and condensation. The kinetics of the hydrolysis and condensation reactions varies by modifying the curing temperature and can induced modifications of the intrinsic properties of gel may be obtained increasing in layer thickness and improving the corrosion barrier effect, however, the same effect can also be obtained by increasing the number of layers, but been careful to avoid problems of delamination. The objective is to coat galvanized steel with a hybrid film obtained from a sol consisting of alkoxide precursors: 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) with addition of nitrate cerium (0.01 M) and polyethylene glycol plasticizer in a concentration of 60 g / L. The films were obtained by dip-coating process, applying bilayer and monolayer. The systems were cured at different temperatures (60 and 90 ° C) for 20 minutes. The films were characterized by morphological and electrochemical behavior. Results showed that the temperature and the number of layers interfere with formation of hybrid films and barrier effect against corrosion. The samples obtained at 60°C and double layer showed better electrochemical performance.

Key words: Hybrid films; Galvanized steel; Temperature; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Eng. Química. Doutoranda, Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Graduanda Eng. Metalúrgica, Lapec, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Eng. mecânico. Mestrando, Lapec, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Eng. Metalúrgico. Dra. Professora. Lapec, UFRGS. Cidade, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os filmes híbridos siloxano-PEG são geralmente muito homogêneos, apresentam estabilidade química e boa estabilidade térmica. Além disso, esses revestimentos apresentam propriedades barreira muito boa que conduzem a uma melhoria da proteção contra a corrosão os substratos pré-tratados. Esses filmes agem principalmente como uma camada do tipo barreira entre o substrato e o meio. Dessa forma, reduzem a velocidade de entrada da água, do eletrólito e do oxigênio e a permeação de espécies até a interface do metal, diminuindo a velocidade de corrosão do substrato. Sendo assim, o grau de hidrofobicidade e a aderência ao substrato (formação de fortes ligações covalentes MeOSi)^(1,2) são propriedades importantes desses filmes. Os filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas baixas. Por esta razão não há problema de volatilização de solventes e nem a degradação das espécies químicas presentes. Estes revestimentos têm sido apresentados como potenciais substitutos dos tratamentos à base de cromo (VI), os quais são tóxicos e carcinogênicos.⁽³⁾

O processo sol-gel é um método bastante explorado para a preparação de filmes finos, por ser um processo simplificado e de baixo custo de instalação.⁽⁴⁾ Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, o filme fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem, por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato.

A rede formada é híbrida (orgânica e inorgânica).⁽⁵⁾ Por meio da sinterização (densificação) feita a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por tratamento térmico final para que se tenha um controle da estrutura desejada.⁽⁶⁾ Entretanto, a variação da temperatura modifica as reações de hidrólise e condensação na formação do filme híbrido, podendo conseguir filmes mais espessos e outra forma de aumentar a espessura do filme para melhorar o efeito barreira contra a corrosão é aumentando o número de camadas. 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 alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), com adição de nitrato de cério (0,01M) e do plastificante de polietileno glicol na concentração de 60 g/L. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*, aplicando-se monocamada e dupla camada. Os filmes foram curados em diferentes temperaturas (60°C e 90°C) durante 20 minutos.

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. Para realização deste trabalho foi utilizada uma chapa de aço galvanizado, cuja composição química, de acordo com a especificação do fornecedor, está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da camada do aço galvanizado utilizado

Composição Química					
Elemento	C	Mn	S	P	Zn
(% wt máximo)	0,15	0,6	0,04	0,04	Restante

2.2 Elaboração dos Filmes Híbridos

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 ($C_8H_{20}SiO_4$) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M, utilizou-se água e álcool como solventes. Adicionou-se o PEG 1500 na formulação do sol na concentração de 60 g/L, além disso, analisou-se uma amostra sem plastificante (PEG). O tempo de hidrólise foi de 24 horas. 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 5 minutos. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*, aplicando-se monocamada e dupla camada e curados em diferentes temperaturas 60 e 90°C durante 20 minutos. Na Tabela 2 apresenta a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 2. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
F3P60M	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 60 g/L curado numa temperatura de 60°C e aplicação monocamada.
F3P60D	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 60 g/L curado numa temperatura de 60°C e aplicação dupla camada.
F3P90M	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 60 g/L curado numa temperatura de 90°C e aplicação monocamada.
F3P90D	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 60 g/L curado numa temperatura de 90°C e aplicação dupla camada.

2.3 Caracterização dos Filmes Híbridos

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por MEV (microscopia Eletrônica de Varredura), em um equipamento JEOL-JSM 5800 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS, com tensão de aceleração 20 keV.

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.

O ângulo de contato foi realizado pelo método da gota sésil a partir de um aparato 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.

Para a caracterização eletroquímica foram feitas medidas de impedância eletroquímica utilizando um potencistato/galvanostato Autolab. As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a 10mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05M. O monitoramento do potencial de circuito aberto durante a primeira hora de imersão.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Morfológica

Na Figura 1 é apresentada as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos estudados: F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D antes dos ensaios eletroquímicos.

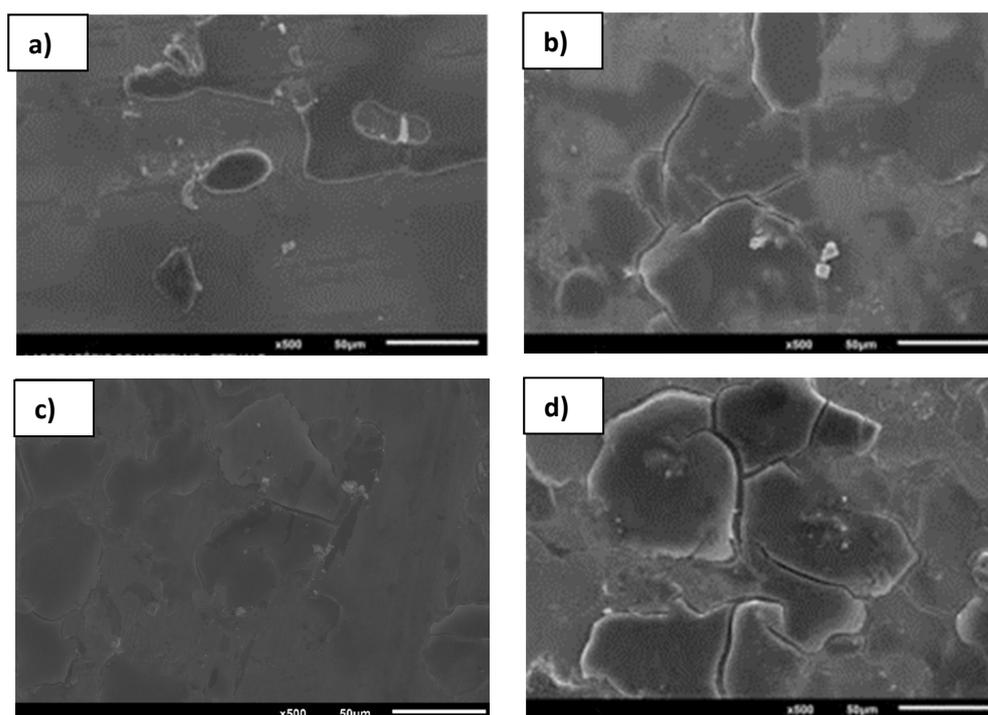


Figura 1. Imagens obtidas por MEV para os sistemas: (a) F3P60M, (b) F3P60D, (c) F3P90M e (d) F3P90D.

A espessura de camada dos filmes por determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 2) e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

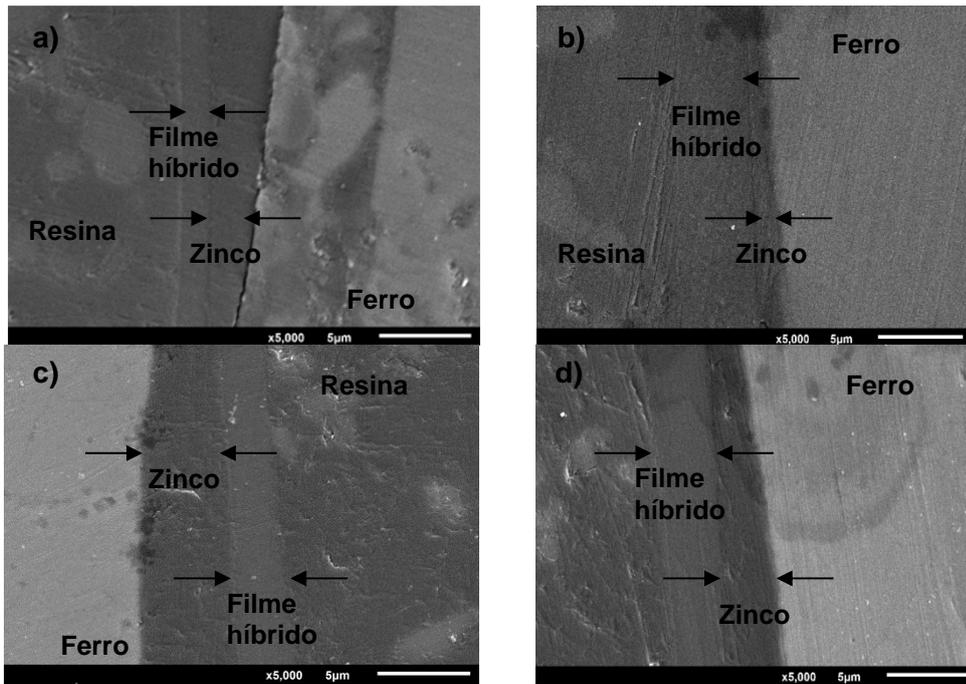


Figura 2. Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) F3P60M, (b) F3P60D, (c) F3P90M e (d) F3P90D.

Tabela 3. Espessura de camada obtida para os filmes híbridos estudados

Amostra	Espessura (µm)	Desvio Padrão (µm)
F3P60M	1,67	0,24
F3P60D	4,16	0,42
F3P90M	2,45	0,38
F3P90D	3,33	0,56

A Figura 3 apresenta as imagens tridimensionais obtidas por perfilometria para todos os sistemas estudados e para o aço galvanizado sem revestimento. Os valores de rugosidade determinados estão apresentados na Tabela 4.

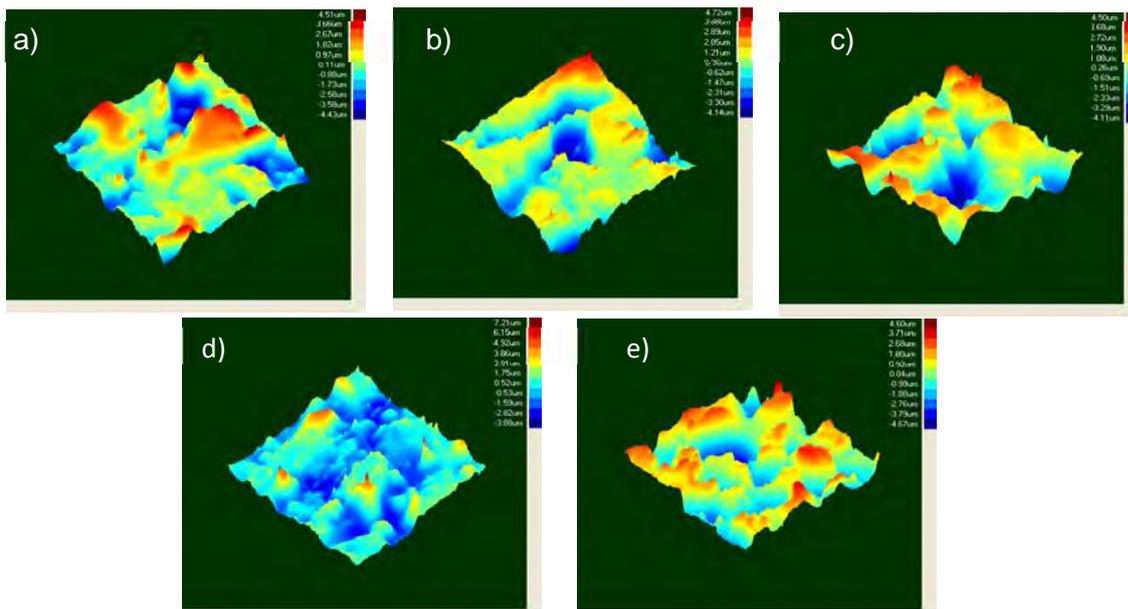


Figura 1. Imagens 3D obtidas por perfilometria: (a) F3P60M, (b) F3P60D, (c) F3P90M, (d) F3P90D e (e) AG sem revestimento.

Tabela 4. Os valores de rugosidade das amostras foi determinado pela análise de perfilometria

Amostra	Rugosidade da superfície		
	Ra (μm)	Rms (μm)	Rz (μm)
F3P60M	$1,20 \pm 0,55$	$1,53 \pm 0,37$	$8,94 \pm 0,18$
F3P60D	$1,16 \pm 0,62$	$1,45 \pm 0,24$	$8,86 \pm 0,44$
F3P90M	$1,32 \pm 0,23$	$1,59 \pm 0,29$	$8,61 \pm 0,36$
F3P90D	$1,08 \pm 0,65$	$1,36 \pm 0,45$	$11,08 \pm 0,28$
AG	$1,35 \pm 0,22$	$1,60 \pm 0,35$	$9,27 \pm 0,26$

A Figura 4 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 5 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

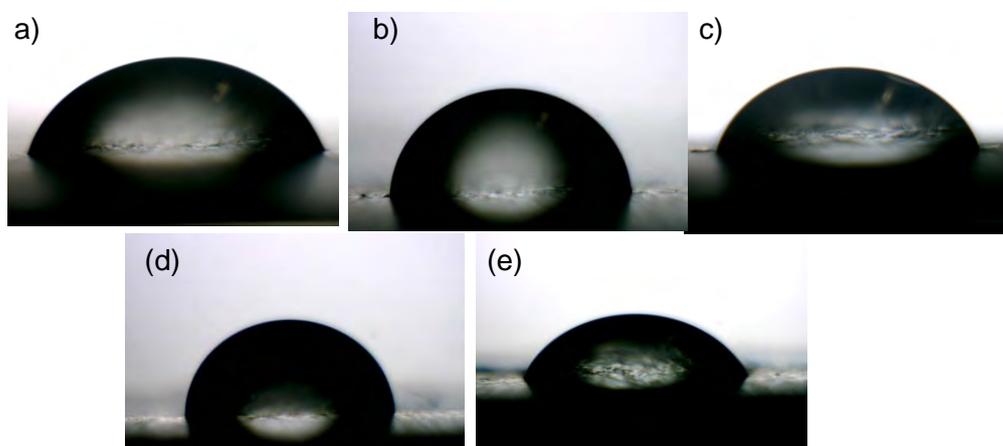


Figura 4. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota séssil: (a) F3P60M, (b) F3P60D, (c) F3P90M, (d) F3P90D e (e) AG sem revestimento.

Tabela 5. Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil

Amostra	Ângulo de contato	Desvio padrão
F3P60M	73°	2,19
F3P60D	80°	1,37
F3P90M	68°	1,58
F3P90D	76°	0,86
AG	66°	5,33

3.2 Caracterização Eletroquímica

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), a fim de monitorizar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl a 0,05 M (Figura 5).

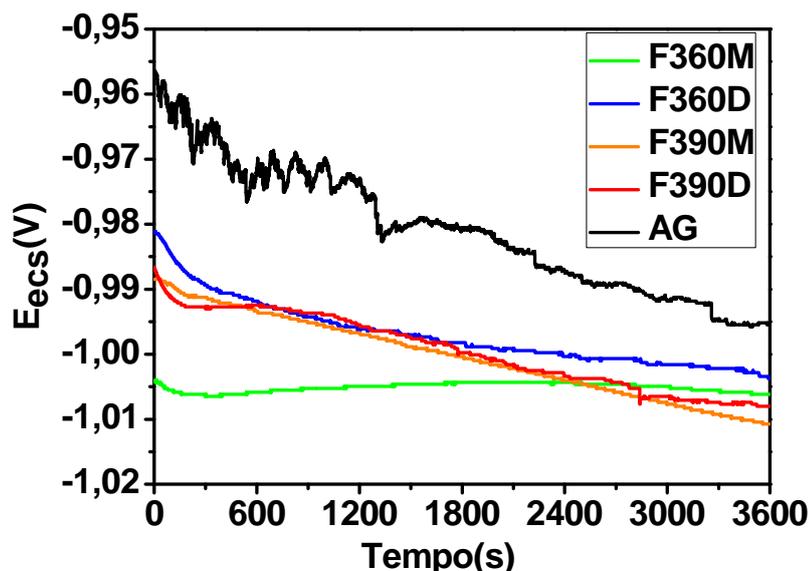


Figura 5. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os filmes estudados (F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D) e para o aço galvanizado sem revestimento.

Na Figura 5 estão apresentadas os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica para os filmes estudados F3P60M, F3P60D, F3P90M, F3P90D e para o aço galvanizado sem revestimento realizados durante 96 horas em solução de NaCl 0,05M.

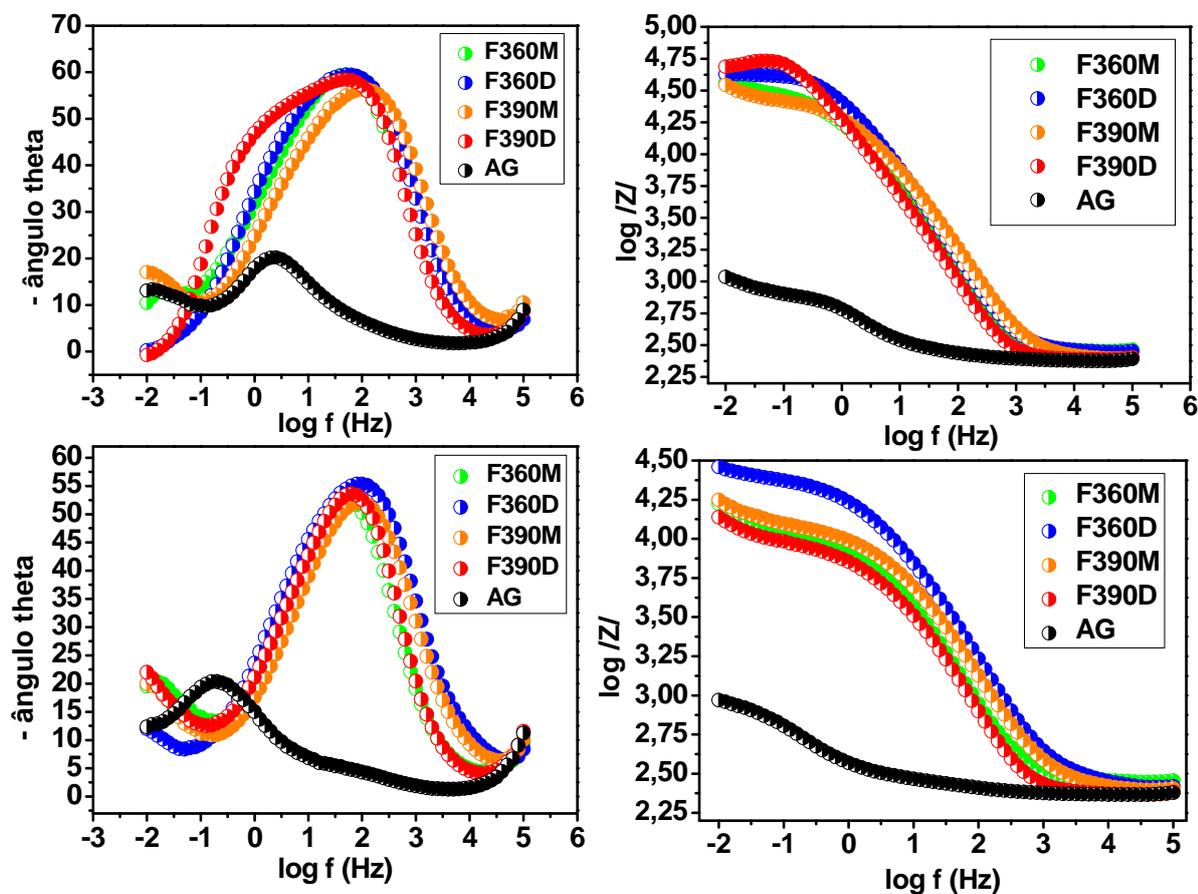


Figura 6. Diagramas de Bode obtidos para o aço galvanizado sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

A Figura 6 apresenta as imagens para todos os filmes híbridos estudados obtidas após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05M.

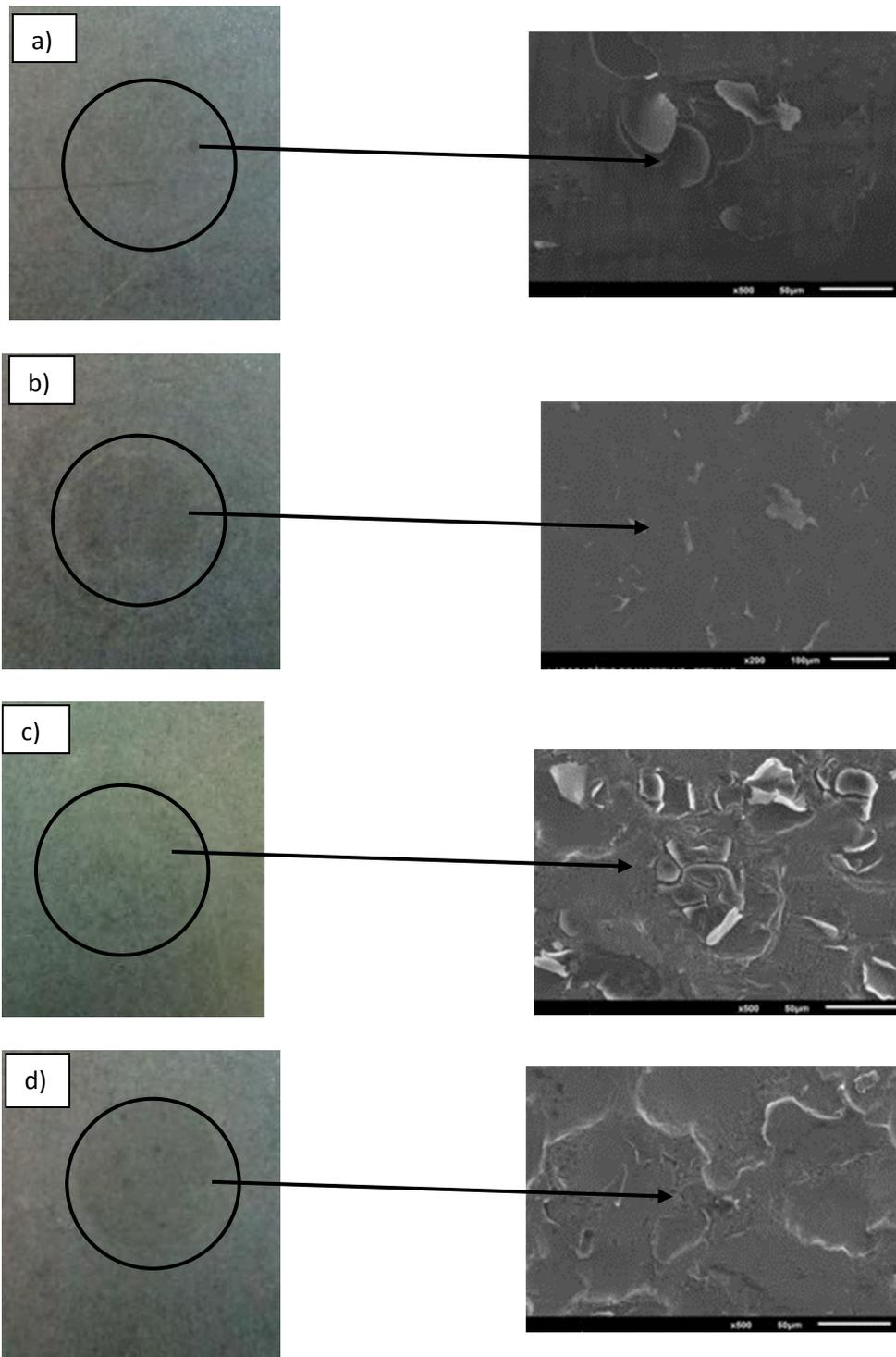


Figura 7. Imagens obtidas após 96 horas de impedância eletroquímica para as amostras: (a) F3P60M, (b) F3P60D, (c) F3P90M e (d) F3P90D.

4 DISCUSSÕES

Nas micrografias obtidas por MEV (Figura 1) observa-se a presença de fissuras em todos os filmes híbridos F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D, sendo que nos sistemas de dupla camada F3P60D e F3P90D de forma mais acentuada. Esses

resultados estão de acordo com alguns pesquisadores que relatam que o aumento adicional da espessura, ou seja, acrescentando maior número de camadas, não significa uma melhoria do sistema contra a corrosão. Contudo, segundo os autores, pela análise morfológica foi observado a ocorrência de microfissuras devido à fragilização das camadas mais espessas e, conseqüentemente havendo uma redução da resistência à corrosão.^(7, 8)

Nos resultados de determinação de espessura de camada dos filmes híbridos (Figura 2 e Tabela 3), como era esperado, os filmes híbridos de dupla camada F3P60D e F3P90D apresentaram maiores valores de espessura de camada em comparação aos sistemas de monocamada F3P60M e F3P90M. Nos filmes híbridos de dupla camada o sistema que obteve maior espessura foi o filme híbrido curado à temperatura de 60°C. Esse resultado indica que esta temperatura foi suficiente para obter filmes mais espessos, entretanto, pode conter solventes retidos no filme que podem comprometer o efeito barreira contra a corrosão. Pois a introdução de PEG na formulação do sol aumenta a espessura dos revestimentos, mas limita a evaporação dos solventes durante a secagem. Por isso, neste caso, o efeito barreira é obtido principalmente devido à hidratação e/ou saturação dos solventes nas camadas de aplicação. Assim, para cada camada deve ser adaptada e otimizados em tempo e temperatura de forma a obter o melhor desempenho do filme tornando-o mais denso e conseqüentemente com melhor efeito barreira contra a corrosão.⁽⁹⁾ No entanto, pode-se observar que nos sistemas de monocamada o filme com maior espessura de camada foi o curado a 90°C, isso se deve ao fato que o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking”, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna denso e a reação com camadas subsequentes se torna mais difícil.⁽¹⁰⁾

Pelos valores de rugosidade (Figura 3 e Tabela 4) pode-se observar que os filmes mais espessos, ou seja, os filmes obtidos com aplicação da dupla camada F3P60D e F3P90D foram os sistemas que apresentaram menores valores de Rms (μm). Ainda assim, pode-se observar que todos os filmes híbridos estudados apresentaram valores de rugosidade menores que o aço galvanizado sem revestimento. Portanto, esses resultados confirmam o objetivo de desenvolver uma nova formulação com a introdução de um agente plastificante com a finalidade de aumentar a espessura de camada para revestir de forma uniforme e homogênea o aço galvanizado que possui uma rugosidade bastante heterogênea foi alcançado.

Pelos resultados de ângulo de contato (Figura 4 e Tabela 5) pode-se observar que todos os filmes híbridos obtidos apresentaram maiores valores de ângulo de contato, e conseqüentemente menor molhabilidade, em comparação ao aço galvanizado sem revestimento. Analisando os filmes híbridos, os filmes obtidos com aplicação da dupla camada apresentaram maiores valores de ângulo em comparação aos filmes de monocamada. Isso está associado que quanto maior a espessura de camada mais difícil será a infiltração de água, de forma que as camadas por serem completamente polimerizadas são mais densas. Assim, o volume poroso é menor, para que a água não possa penetrar facilmente na sua estrutura, ou seja, nesse caso os filmes são mais hidrofóbicos.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 5) mostraram que todos os filmes híbridos estudados F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D apresentaram um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais mais negativos (comportamento catódico) em relação ao aço galvanizado sem revestimento. Contudo, os valores ficaram muito próximos dos valores do potencial

de circuito aberto do substrato. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades e fissuras na superfície, conforme mostrado nas imagens por MEV (Figura 1).

Pelos diagramas de Bode (Figura 6) observa-se em 24 horas de imersão que todos os sistemas estudados F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D apresentaram maiores valores de ângulo de fase e maiores valores de módulo de impedância e permanecem em 96 horas de imersão quando comparado ao aço galvanizado sem revestimento isso indica a ação protetora desses filmes híbridos contra a corrosão do aço galvanizado. Esse bom desempenho eletroquímico, observado para os filmes híbridos no ensaio de impedância, pode estar associado à adição de PEG nestes filmes, o que favorece a reação de hidrólise e condensação melhorando o efeito barreira contra a corrosão. Ainda assim, foi possível observar que o sistema F3P60D apresentou melhor desempenho eletroquímico em relação aos outros filmes estudados. Isso pode estar associado ao fato desse sistema apresentar um alto valor de espessura de camada e conseqüentemente boa reticulação, considerando que a temperatura de cura de 60 °C foi suficiente para obter uma camada densa, hidrofóbica e resistente contra a corrosão. Isso possivelmente devido ao fato de que essa temperatura foi suficiente para formar uma ligação covalente, ou seja, um filme reticulado com ligações cruzadas formadas pelas ligações Si-O-Si.

Na Figura 7 o filme híbrido F3P60D (Figura 7a) foi o que apresentou menos produtos de corrosão em relação aos outros filmes híbridos estudados, o que já era esperado, devido o bom desempenho desse sistema nos ensaios de impedância eletroquímica.

5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que todos os filmes híbridos estudados F3P60M, F3P60D, F3P90M e F3P90D apresentaram um importante aumento da resistência, módulo da impedância, no ensaio de impedância eletroquímica comparativamente ao aço galvanizado sem revestimento. Isso comprova que a adição de PEG nestes filmes favorece a reação de hidrólise e condensação melhorando o efeito barreira contra a corrosão. Ainda assim, foi possível observar que o sistema F3P60D apresentou melhor desempenho eletroquímico em relação aos outros filmes estudados. Esse bom desempenho está associado ao fato desse filme apresentar maior espessura de camada e a temperatura de cura ser suficiente para formar uma ligação covalente, ou seja, um filme reticulado com ligações cruzadas formadas pelas ligações Si-O-Si. A temperatura de 60°C foi suficiente para obter uma camada densa, hidrofóbica e resistente contra a corrosão.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES e do CNPq que são entidades do Governo Brasileiro voltadas para a formação de recursos humanos.

REFERÊNCIAS

- 1 ZHU D., OOIJ W. J. V. Corrosion Science 45 (2003) 2177-2197.
- 2 SETH A., OOIJ W.J. van, PUOMI P., YIN Z., ASHIRGADE A., BAFNA S., SHIVANE C. Progress in Organic Coatings 58 (2007) 136-145.
- 3 ZHELUDKEVICH M.L., SERRA R., MONTEMOR M.F., SALVADO I.M., FERREIRA M.G.S. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3084-3094.

- 4 METROKE T.L., PARKHILL R. L., KNOBBE E.T. Progress in Organic Coatings 41 (2001) 233-238.
- 5 WANG D., BIERWAGEN G.P. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327-338.
- 6 COSTA E. "Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂", São Carlos, 1998, 83p. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo.
- 7 HANSAL W.E., HANSAL S., PÖLZLER M., KORNHERR A., ZIFFERER G., NAUER G.E. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3056–3063.
- 8 VANIN F.M., SOBRAL P.J.A., MENEGALLI F.C., CARVALHO R.A., HABITANTE A.M.Q.B. Food Hydrocolloids 19 (2005) 899–907.
- 9 YE H Jui-Ming, WENG Chang-Jian, LIAO Wen-Jia, MAU Yi-Wen. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1788–1795.
- 10 OOIJ W. J. V., CHILD T. F. American Chemical Society (1999) 354-377.